



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**LITHIUM-IONTOVÝ ČLÁNEK: ÚPRAVA PŘÍRODNÍHO
GRAFITU METODOU LITHIACE**

LITHIUM-ION CELL: TREATMENT OF NATURAL GRAPHITE BY LITHIATION METHOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Bílek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2018

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Lukáš Bílek

ID: 182747

Ročník: 3

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Lithium-iontový článek: Úprava přírodního grafitu metodou lithiace

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte problematiku lithium-iontových akumulátorů, zaměřte se na jejich vývoj, technologie a používané materiály. Seznamte se s operačním principem lithium-iontových akumulátorů, s jejich charakteristickými vlastnostmi, výhodami a nevýhodami. Věnujte důraz na zápornou elektrodu (anodu) v lithium-iontovém akumulátoru, seznamte se detailně s její funkcí a elektrochemickým chováním. Pomocí metody lithiace upravte vlastnosti záporné elektrody založené na grafitu a analyzujte vliv této metody na kapacitní a proudové charakteristiky záporné elektrody.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5. 2. 2018

Termín odevzdání: 31. 5. 2018

Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se věnuje problematice lithium-iontových akumulátorů. Práce se zaměřuje na zápornou elektrodu lithium-iontového akumulátoru tvořenou přírodním grafitem. V teoretické části se práce zabývá charakteristickými vlastnostmi lithium-iontových akumulátorů, jejich výhodami a nevýhodami, operačním principem, elektrochemickými vlastnostmi a aplikací lithium-iontových akumulátorů. Práce je také zaměřena na záporné elektrodové materiály a jejich elektrochemické vlastnosti. Hlavním cílem práce je využití metody lithiace, pro potlačení nevratné kapacity záporné elektrody a výzkum vlivu této metody na kapacitní a proudové charakteristiky elektrody.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium-iontový akumulátor, přírodní grafit, SEI vrstva, záporná elektroda, lithiace, proudová zatížitelnost, kapacita

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the issue of lithium-ion accumulators. The thesis focuses on the negative electrode of lithium-ion accumulator made of natural graphite. In the theoretical part the thesis focuses on the characteristics, the operating principle and the use of lithium-ion accumulators. Negative electrode materials are also analyzed. The main topic of the thesis is the use of lithiation method which suppresses irreversible capacity losses with the improvement of the capacitance and current characteristics of the battery.

KEYWORDS

Lithium-ion, natural graphite, SEI layer, negative electrode, lithiation, current load capacity, capacity

BÍLEK, L. *Lithium-iontový článek: Úprava přírodního grafitu metodou lithiace* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 71 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma lithium iontový článek: Úprava přírodního grafitu metodou lithiace jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod	8
1 Lithium iontové akumulátory	9
1.1 Historie li-ion akumulátorů.....	9
1.2 Složení akumulátoru	10
1.2.1 Separátory	11
1.2.2 Elektrolyty	11
1.3 Srovnání akumulátorů.....	12
1.3.1 Výhody li-ion akumulátorů.....	12
1.3.2 Nevýhody li-ion akumulátorů.....	13
1.4 Paměťový efekt.....	13
1.5 Označení elektrod	14
1.6 Chemické reakce.....	14
1.7 Vrstva na rozhraní elektroda-elektrolyt	16
2 Záporné elektrodové materiály	18
2.1 Grafit.....	18
2.2 Přírodní grafit.....	19
2.2.1 Vločkový grafit	19
2.2.2 Žilní grafit	21
2.2.3 Mikrokrystalický (amorfni)	21
2.3 Expandovaný grafit.....	22
2.4 Syntetický grafit.....	22
2.5 Lithium-titanát (LTO).....	23
2.5.1 Oxid titaničitý (TiO ₂).....	24
2.6 Křemík	25
3 Měřicí metody	27
3.1 Cyklická voltametrie.....	27
3.2 Lineární voltametrie.....	28
3.3 Galvanostatické cyklování	28
3.4 Chronoamperometrie	28
4 Praktická část	29

4.1	Charakteristika použitých materiálů	29
4.1.1	Pojivo PVDF.....	29
4.1.2	Rozpouštědlo NMP	30
4.1.3	SUPER C65	31
4.1.4	Přírodní grafit 280H.....	32
4.2	Příprava aktivní elektrodové hmoty	32
4.3	Nanášení elektrodové hmoty	33
4.4	Vysekávání elektrod	35
4.5	Lisování elektrod	35
4.6	Dehydratace elektrod	36
5	Měření	37
5.1	Skládání elektrochemické cely	37
5.2	Nastavení měřících technik v programu EC-Lab.....	37
5.3	Inicializační cyklování	38
5.4	Rate-Capability test (RC analýza)	43
6	Úprava materiálu – princip lithiace	44
6.1	Měření lithiace	44
6.1.1	Lithiace 1,5 hodiny	45
6.1.2	Lithiace 2 hodiny	49
6.1.3	Lithiace 3 hodiny	53
6.1.4	Lithiace 24 hodin	57
7	Vyhodnocení výsledků	61
8	Závěr	62
	Literatura	63
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	67
	Seznam obrázků	68
	Seznam tabulek	70
	PŘÍLOHA A	71

ÚVOD

Akumulátory jsou elektrochemická zařízení, která nám poskytují zdroj stejnosměrného elektrického proudu. Jejich základní vlastností je uchování energie. Řadí se mezi sekundární články, tudíž se musí nejprve nabít a poté se až dají použít jako zdroje energie. Základními parametry jsou: napětí, elektrická kapacita, vnitřní rezistivita, elektrochemický systém, pracovní doba a vybíjecí proud. Hlavní části akumulátoru jsou kladná a záporná elektroda, elektrolytový systém se separátory a obal. Z elektrochemického hlediska jsou v současnosti nejrozšířenějšími typy nikl-kadmiové (NiCd), nikl-metal-hydridové (Ni-MH), olověné (SLA), lithium-polymerový (Li-Pol) a lithium-iontové (Li-Ion) akumulátory. Vývoj se zejména soustředí na nové hybridní materiály a jejich technologie. Výzkumy společností spočívají v zajištění co největší možné efektivity, kapacity akumulátorů a jejich bezpečnosti. Snížit výrobní náklady s ohledem na ekologii životního prostředí [1].

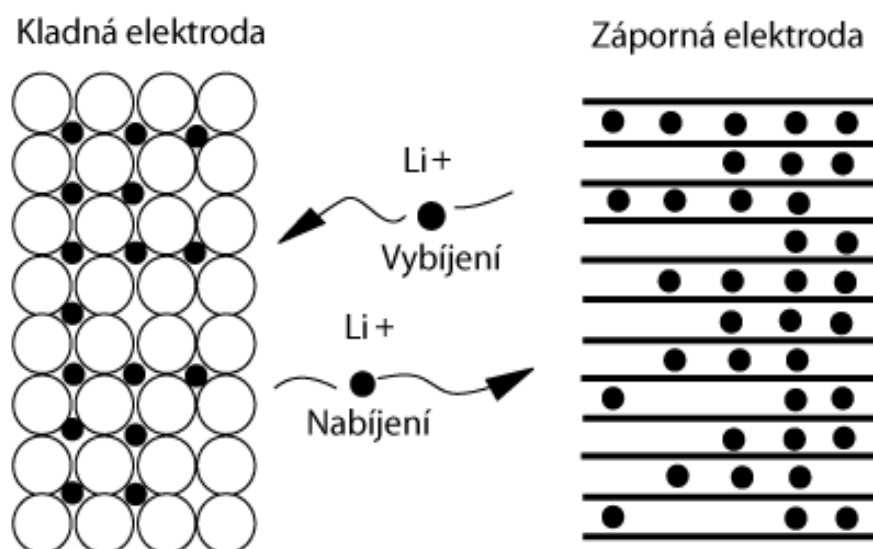
Historie spadá na přelom 18. a 19. století, kdy Alessandro Volta, francouzský vědec, sestrojil první chemický zdroj elektrického proudu. Kolem roku 1800 byl objeven Voltův sloup, který je považován za první funkční baterii. Byl složen z vrstev stříbra a mědi naskládaných střídavě na sobě. Mezi těmito pláty byly kusy papírů namočené v roztoku soli a zinku. V roce 1859 Gaston Plante, francouzský fyzik, posunul vývoj baterií dál. Vytvořil buňku tvořenou dvěma pásy olovnatého plechu, oddělenou kousky flanelu. Celá tato sestava byla ponořena do zředěné kyseliny sírové. Tento princip se označuje jako primární článek a používá se dodnes. Mezi lety 1893 až 1909 Jungner a Bjerg, švédští vědci, vynalezli nikl-kadmiové baterie. Nikl sloužil jako katoda a kadmium jako anoda. V jiném formátu se NiCd akumulátory používají dodnes. Později Thomas Edison nahradil kadmium za železo. Tato baterie nesla název nikl-železná (NiFe). Špatný výkon při nízkých teplotách, vysoké samovybíjení a nízká měrná energie zapříčinily značný neúspěch těchto baterií. Pro mnoho let byla NiCd jedinou dobíjecí baterií pro přenosné aplikace [2-3].

1 LITHIUM IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Pojmem lithium-iontové akumulátory rozumíme skupinu akumulátorů, ve kterých se přesouvají lithiové ionty od anody ke katodě v důsledku vybíjení. Při nabíjení se ionty pohybují naopak. V dnešní době jde o nejpopulárnější druh akumulátorů. V první řadě kvůli nejlepšímu poměru uchované energie na jednotku hmotnosti a objemu, v důsledku použití nejlehčího známého kovu lithia ($A_r = 6,941 \text{ [kg} \cdot \text{kmol}^{-1}]$), jehož nejzápornější elektrodový potenciál je $E^0 = -3,04 \text{ V}$. Mezi další výhody li-ion akumulátorů patří nízká úroveň samovybíjení, vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů, malá hmotnost a v neposlední řadě se u nich nevyskytuje paměťový efekt. Jejich škála využití je široká. Od přenosných zařízení jako jsou tablety, powerbanky, přenosné počítače až po solární panely a elektricky poháněná vozidla. Problémem elektromobilů je jejich dojezd, což souvisí s kapacitou akumulátorů, proto je dnešní výzkum akumulátorů s lepšími kapacitními vlastnostmi velice žádoucí.

1.1 Historie li-ion akumulátorů

Historie lithium-iontových baterií se datuje do období 70. let 20. století, kdy se začaly vyrábět primární články na bázi kovového lithia. Tyto články se používaly například do hodinek či kalkulačků. Sekundární lithium-iontové články se začaly vyvíjet v osmdesátých letech. S komerční výrobou začala až firma Sony v roce 1991, kdy začala produkovat lithium-iontové akumulátory. Akumulátory byly obsaženy v digitální kameře. Záporná elektroda byla tvořena grafitovým materiálem. Kladnou elektrodu tvořil kobaltitan lithný (LiCoO_2). Dodnes je grafitová záporná elektroda nejpoužívanějším typem záporných elektrod v lithium-iontových akumulátorech. Název Li-ion, který zavedl výkonný ředitel firmy SONY energytec pan K. Tozawa, souvisí s putováním iontů Li^+ z kladné elektrody na zápornou při nabíjení. Při vybíjení se ionty pohybují opačně [4].

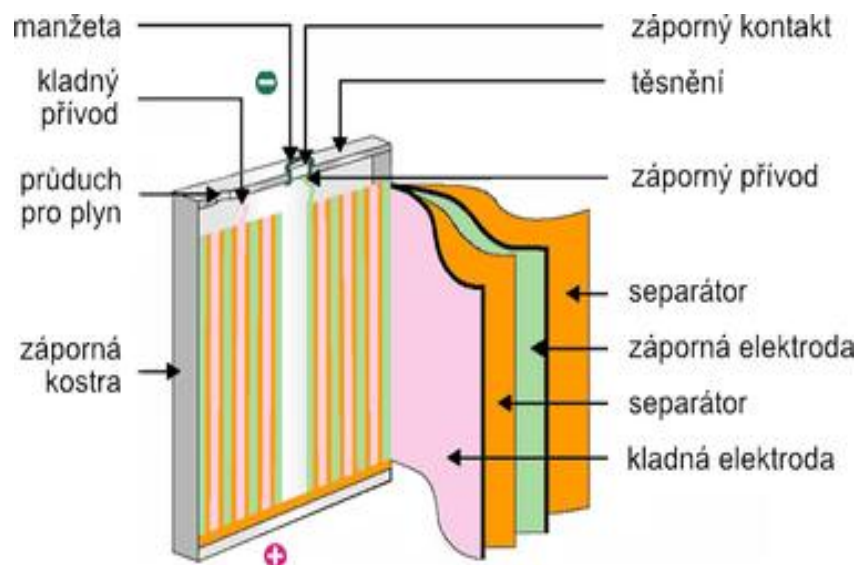


Obr. 1: Pohyb iontu Li^+ při nabíjení a vybíjení [4]

Lithium-iontové baterie se od zavedení na počátku 90. let značně rozvinuly a jsou nedílnou součástí elektronického průmyslu. Druhy li-ion akumulátorů jsou různé a dělí se dle použitých materiálů. Nejčastějšími typy pro kladné elektrody jsou již zmiňovaný kobaltitan lithný (LiCoO_2), lithium-mangan-oxid (LiMn_2O_4) a lithium-železo-fosfát (LiFePO_4). Do nástupní generace li-ion baterií se řadí materiály jako lithium-mangan-nikl-oxid ($\text{LiMn}_2\text{NiO}_4$), lithium-kobalt-fosfát (LiCoPO_4), lithium-titanát ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) a oxid křemičitý (SnO_2) [5-6].

1.2 Složení akumulátoru

Li-ion baterie se skládají ze tří hlavních částí. Iontově vodivý elektrolyt, záporná a kladná elektroda a separátor.



Obr. 2: Složení akumulátoru [7]

1.2.1 Separátory

Separátory mají klíčovou roli ve všech bateriích. Separátor je pórovitá membrána namočená elektrolytem, umístěna mezi elektrodami. Hlavní činnost je udržet od sebe kladnou a zápornou elektrodu, aby se zabránilo zkratu. Zároveň musí umožnit volný transport iontů. Dále musí být separátor chemicky a teplotně stabilní. Během několika let se v bateriích používala celá řada separátorů. Počínaje složených z celulózových papírů, tkaného nylonu a řady polymerních materiálů PP (polypropylen), PE (polyetylen), PVC (polyvinylchlorid). Napříč tomu, že baterie se stávají stále sofistikovanější, je funkce separátoru náročnější. Nejrozšířenější separační membrány z polypropylenu a polyethylenu se proto nahrazují například separátory vyrobenými z nanovláken PVDF (polyvinylidenfluorid) [8].

1.2.2 Elektrolyty

Hlavní funkce tekutých elektrolytů je přenos iontů lithia mezi kladnou a zápornou elektrodou, zároveň elektrolyt působí jako izolant pro elektrony. Li-ion akumulátory používají kapalný, gelový nebo suchý polymerní elektrolyt. Kapalné (tekuté) elektrolyty jsou většinou organického původu, nejčastěji složené z lithné soli lithium-hexafluorofosforečnanu (LiPF_6). Aby byly dosaženy požadované vlastnosti roztoku elektrolytu, je zapotřebí zahrnout i řadu dalších přísad. Jejich přidané množství má vliv na celkový výkon akumulátoru. Přísady zajišťují lepší stabilitu, což vede k zabránění tvorbě dendritických látek a následné degradaci roztoku. Přísady také usnadňují tvorbu SEI vrstvy a zlepšují fyzikální vlastnosti elektrolytu (viskozita, iontová vodivost aj.) Známou přísadou je vynilenkarbonát (VC). Dnešní využití se vyskytuje například v noteboocích, mobilních telefonech, solárních panelech, elektromobilech. Vynilenkarbonát zlepšuje životnost akumulátoru zejména při vyšších teplotách. Také udržuje stabilní SEI film na anodě. Specifické složení elektrolytu se liší v závislosti na použitých elektrodových materiálech [9,10].

1.3 Srovnání akumulátorů

Jak již bylo naznačeno v úvodu, akumulátory se dělí dle elektrochemického hlediska. Nikl-kadmiové (NiCd) mají velký vybíjecí proud, ale poměrně nízkou hustotu energie. Tyto baterie se používají tam, kde je potřeba dlouhá životnost a velký vybíjecí proud, například biomedicínské přístroje a různé jiné elektrické nástroje. Nikl-metal-hydridové (Ni-MH) mají o něco vyšší energetickou hustotu a neobsahují žádné toxické kovy na rozdíl od NiCd [11]. Srovnání dalších typů akumulátorů je uvedeno v Tab. 1.

Tab. 1: Srovnání typů akumulátorů [11-12, 13]

Typ akumulátoru	NiCd	Ni-MH	Olovený (SLA)	Li-ion	Li-ion polymer
Hustota energie [Wh/kg]	45-80	60-120	30-50	110-160	100-130
Cena za kWh [\$US]	300-600	300-600	100-200	300-1000	10-30 % dražší než Li-ion
Toxicita	Ano	Mírné toxiny	Ano	Ne	Ne
Samovybíjení za měsíc [%]	20	30	5	8	10
Pracovní teplota [°C]	-40 až +60	-20 až +60	-20 až +60	-20 až +60	0 až +60
Napětí [V]	1,25	1,25	2	3,6	3,6
Počet nabíjecích cyklů (do 80 % počáteční kapacity)	1500	300-500	500-800	500-2000	300-500
Nabíjení [hod]	1	2,4	8-16	2-4	2-4

1.3.1 Výhody li-ion akumulátorů

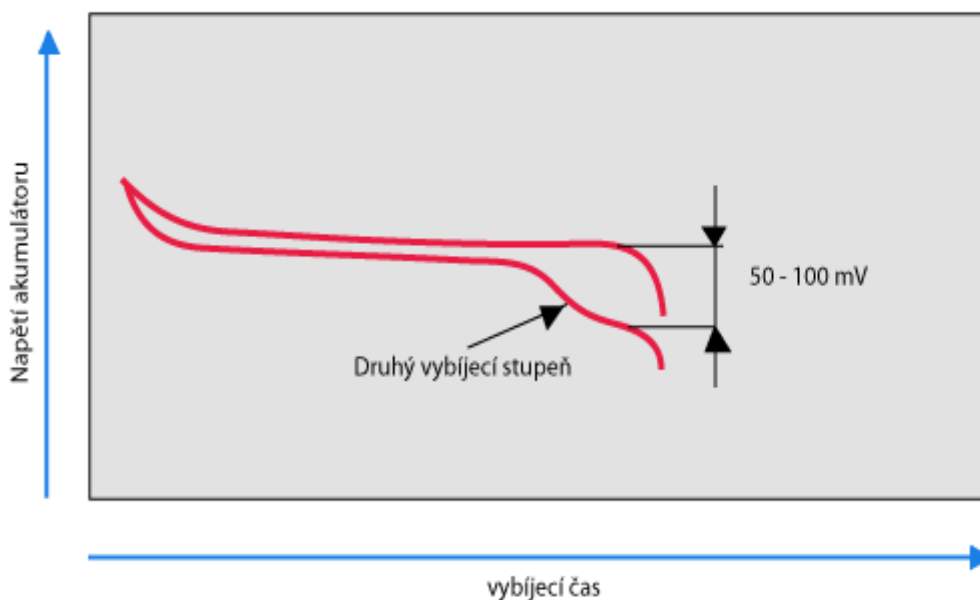
- Nízké samovybíjení, méně než 8% za měsíc
- Nejvyšší poměr energie na jednotku hmotnosti na komerčním trhu
- Vysoké pracovní napětí článku
- Nevyskytuje se u nich paměťový efekt
- Vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů, v rozmezí 500-2000
- Šetrné na ekologii životního prostředí, neobsahují žádné toxické látky
- Nízká údržba, není potřeba pravidelného vybíjení
- Některé speciální články mohou poskytovat velmi vysoký proud do aplikací, jako jsou elektrické nářadí [11]
- Malá hmotnost
- Dostupnost různých typů, široká škála využití

1.3.2 Nevýhody li-ion akumulátorů

- Relativně vysoká minimální pracovní teplota ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), v porovnání s NiCd, které pracují až do ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Velká vnitřní rezistivita, oproti NiCd
- Citlivost na přebíjení a podvybíjení, pokud se vybijí pod určitou hranici, jsou trvale zničeny, musí proto obsahovat ochranné řídicí obvody, nutnost BMS (battery management system)-monitoruje stav baterie
- Rychlá doba stárnutí v případě, kdy nejsou akumulátory používány
- Vyšší cena, avšak každý rok se snižuje [11-12]

1.4 Paměťový efekt

Paměťový efekt byl poprvé popsán v padesátých letech 20. století u NiCd akumulátorů pro kosmické aplikace. Jeho mechanismus byl objasněn v sedmdesátých letech. Tento jev vzniká při opakovaném vybíjení na malou, ale vždycky stejnou hodnotu vybití. Podstatou jsou změny struktury záporné elektrody. Jedná se reverzibilní děj, který se dá snadno odstranit plným vybitím akumulátoru. Paměťový efekt se projevuje při vzniku druhého vybíjecího stupně, což znamená náhlý pokles napětí článku přibližně o 50 až 100 mV, přičemž nedochází k poklesu kapacity. V lithium-iontových akumulátorech se paměťový efekt nevyskytuje [4, 14].



Obr. 3: Paměťový efekt u NiCd akumulátorů [14]

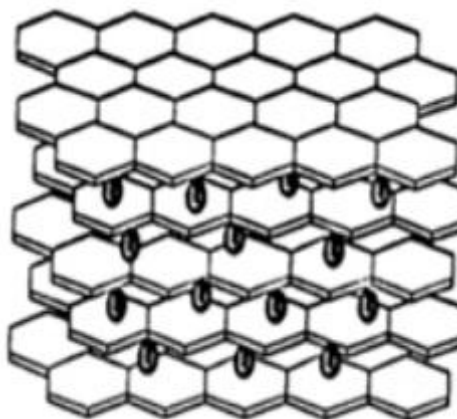
1.5 Označení elektrod

Záporná elektroda (anoda) je definována jako ta elektroda, u které dochází k oxidaci. U kladné elektrody (katody) dle definice dochází k redukci. Toto označení procesů a elektrod je dostačující pouze u primárního článku. U sekundárního článku je označení komplikovanější.

U sekundárního článku rozlišujeme dvě operační fáze, kterými jsou nabíjení a vybíjení. Při nabíjení je anoda katodou, jelikož na ní dochází k redukci (katodickému ději). Na katodě při nabíjení dochází k oxidaci, tudíž je katoda anodou. Je tedy lepší používat výrazy „kladná či záporná elektroda“, místo katoda-anoda [15, 16].

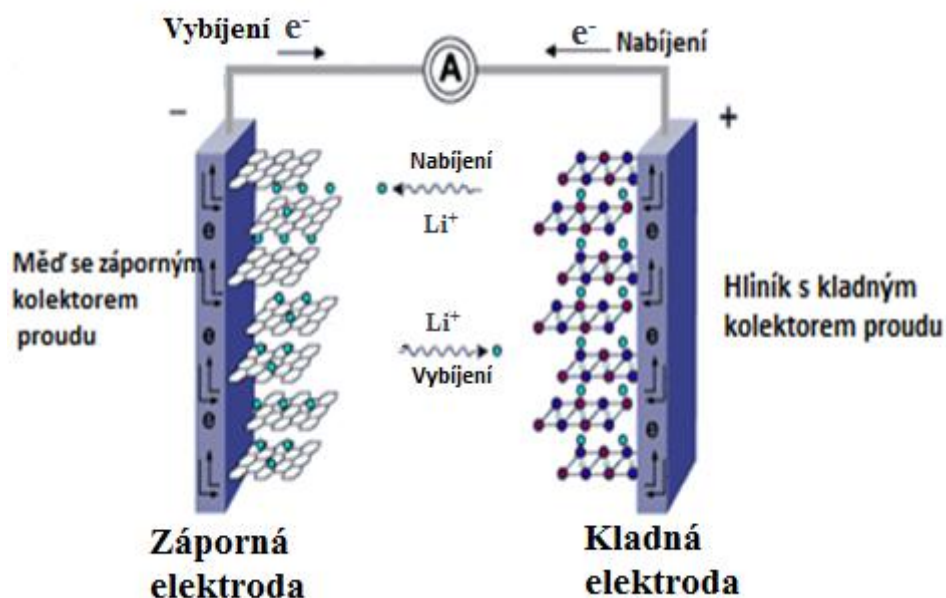
1.6 Chemické reakce

Obě elektrody jsou tvořeny kolektorem, který je pokryt interkalační sloučeninou. Tato sloučenina umožňuje přijímat ionty do své struktury. Na záporné elektrodě dochází k interkalaci (vpravování host do struktury hostitel) kationtů Li^+ do struktury grafitu mezi grafénové roviny [17].



Obr. 4: Struktura interkalátu [18]

Jak již bylo zmíněno dříve, při vybíjení se lithné ionty přeskupují ze záporné elektrody do struktury kladné elektrody. Při nabíjení je princip pohybu iontů opačný. Tento chemický jev se popisuje jako oxidačně-redoxní reakce. Oxidace způsobuje zvýšení oxidačního čísla, neboli odtrhne se valenční elektron. Při redukci je tomu naopak.



Obr. 5: Princip li-ion článku [19]

Při následujících reakcích je záporná elektroda tvořena grafitem a kladnou elektrodu tvoří lithium-železo-fosfát.

Při nabíjení na kladné elektrodě dochází k oxidaci (1) a na záporné elektrodě k redukci (2).



Proces nabíjení je destruktivní vzhledem k buňce akumulátoru. Záporná elektroda mění svoji strukturu při přijímání nebo odjímání iontů, což způsobuje odtrhnutí částic do elektrolytu. Následná chemická reakce způsobuje zvyšování vnitřního odporu článku, takže se při nabíjení baterie více zahřívá.

Při vybíjení dochází na kladné elektrodě k redukci (3), na záporné elektrodě k oxidaci (4).



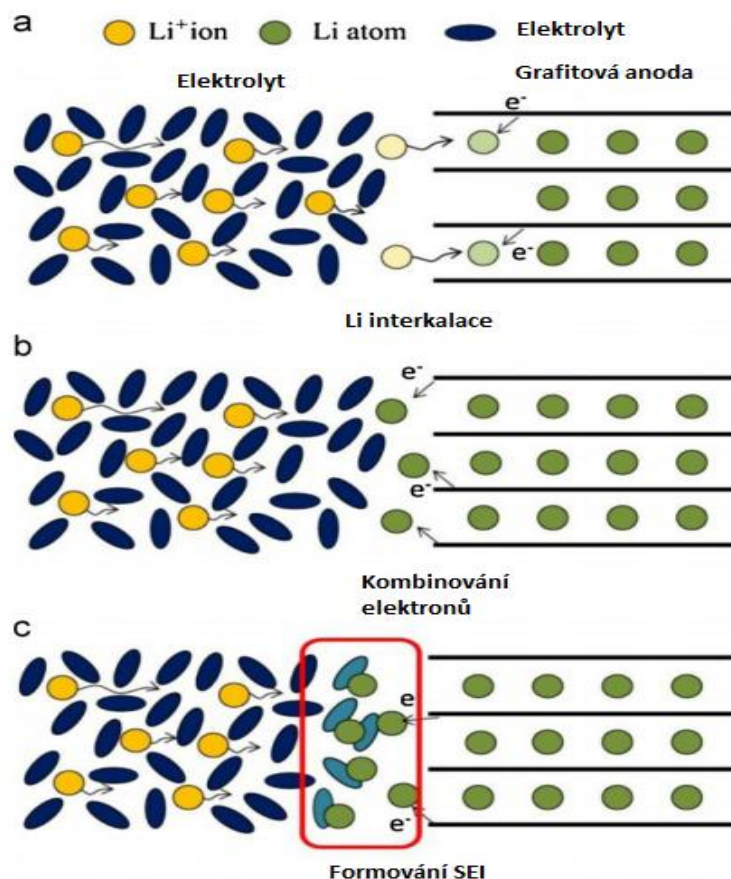
Kolektor záporné elektrody je tvořen mědí, díky vysokému potenciálu (0,377 V) a schopnosti přijmout dva valenční elektrony, tudíž zvýšit oxidační číslo na Cu^{2+} . Během této změny elektronů se nevytváří vrstvičky oxidu na povrchu elektrody. Pro kladnou elektrodu se jako kolektor používá hliník, který podporuje pronikání lithných sloučenin a má nízký potenciál (-1,66 V), tudíž tvoří oxidy při nízkém napětí. Kolektorový materiál se vybírá podle Beketovy řady standardních elektrochemických potenciálů. V Beketově řadě je jako referenční bod považován standardní elektrodový potenciál vodíku H_2 . Kovy stojící vpravo od vodíku jsou schopny kovy stojící vlevo

zoxidovat a sami redukují. V opačném případě kovy stojící vlevo od vodíku jsou schopny kovy stojící vpravo zredukovat a sami se oxidovat [15-16, 19-20].

1.7 Vrstva na rozhraní elektroda-elektrolyt

SEI, anglicky Solid Electrolyte Interface, je vrstva která vzniká na rozhraní obou elektrod a kapalným elektrolytem. Její fyzikální a chemické vlastnosti závisí na velikosti pracovního potenciálu daných elektrod. Její funkce je klíčová v li-ion systémech. Proto pochopení jejího mechanismu tvorby, složení, struktury a mechanických vlastností je rozhodující pro návrh dlouhodobě a vysoce výkonných baterií [21].

SEI vrstvu si můžeme představit jako selektivní membránu, přes kterou mohou procházet lithné ionty, ale pro elektrony je nevodivá. Její funkcí (z pohledu záporné elektrody) je zabránit redukci lithných kationtů v elektrolytu. K vytvoření vrstvy dochází během prvního nebo druhého nabíjecího cyklu, při těchto formovacích cyklech je k vytvoření potřeba 15-45 % kapacity akumulátoru. Při dalších cyklech je vrstva již stabilní. Na množství spotřebované kapacity má vliv poréznost (měrný povrch elektrody), čím je větší, tím je větší plocha SEI, tudíž se spotřebuje víc kapacity k jejímu vytvoření. Pokud elektroda čelí vysokému fyzickému zatížení, dochází k popraskání její struktury. Na poškozených místech se vrstva obnoví za použití dalších lithných iontů, což je důsledkem dalších ztrát kapacity [20-21].



Obr. 6: Formování SEI vrstvy [22]

Chemické složení a morfologie SEI jsou ovlivněny nejenom druhem elektrolytických rozpouštědel a lithných solí, ale i chemickou kompozicí a morfologií uhlíku/grafitu. Elektrolyty se běžně skládají z kombinace organických rozpouštědel s nízkou molekulovou hmotností, jako jsou ethylen karbonát (EC), dimethyl karbonát (DMC), diethyl karbonát (DEC), ethyl methyl karbonát (EMC) nebo jejich kombinací většinou v podílu 1:1. A také z lithných solí LiPF_6 (lithium-hexafluorofosforečnan) a LiBF_4 (lithium-tetrafluoroborečnan). LiBF_4 vykazuje lepší tepelnou stabilitu a menší citlivost na vlhkost než LiPF_6 , ale do průmyslu nebylo přijato kvůli 40% menší iontové vodivosti než u LiPF_6 [22].

Ve směsích EC/DEC nebo EC/DMC se LiPF_6 velice dobře rozpouští a poskytuje dobrou iontovou vodivost a vysoký redukční potenciál 1,3 vs Li/Li^+ a oxidační potenciál nad 4,5 V vs Li/Li^+ .

Dříve byl hojně využíván propylen karbonát (PC), díky své vysoké dielektrické konstantě, která je důležitým ukazatelem předpovídající stupeň rozpouštění soli. Bohužel se jednalo o agresivní rozpouštědlo. Místo něj se začal užívat EC [21-22].

Při použití EC je vrstva složena hlavně z oxidu lithného (Li_2O) a uhličitanu lithného (Li_2CO_3), další složku tvoří plyny jako ethen (C_2H_4), oxid uhličitý (CO_2) a oxid uhelnatý (CO). Při vytváření vrstvy se nejdříve začne tvořit dilithium etylene dicarbonate (LiEDC), ten se při interakci (vzájemném působením) s atomy lithia rozkládá na další sloučeniny. V prostředí s velkou koncentrací lithných atomů se LiEDC

téměř ihned rozbíjí na oxid lithný. Vazby mezi ethenem a oxidem uhličitým mohou být jednoduše rozbity atomy lithia, po rozbití vznikají hydrokarbidové plyny. Odpadní látkou těchto reakcí jsou karbidy, ze kterých se po reakci s lithiem, stávají lithné soli (Li_2O a Li_2CO_3).

SEI vrstva při použití DMC se z největší části skládá z LiOCH_3 (lithium methoxid) a dalších méně zastoupených sloučenin jako Li_2O (oxid lithný), $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$, Li_2CO_3 (uhličitan lithný) a LiCH_3 (methyl lithium). Při prvním štěpení se LiOCH_3 může vytvořit spolu s CO. Pokud ovšem atom lithia reaguje s karbonovou částí DMC, je vznik vedlejších produktů závislý na počtu lithných atomů, které jsou nahrazeny methylovými radikály. Pokud dvojice lithných atomů nahradí dvojici methylových radikálů, tak vzniká Li_2CO_3 , pokud se nahradí jeden radikál tak vzniká $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$. Během rozkladu se vytvářejí plyny jako ethen (C_2H_4). V malé míře se dá očekávat i tvorba ethanu (C_2H_6), který vzniká s malou pravděpodobností reakcí dvou methylových radikálů.



Namísto ethanu vzniká LiCH_3 . Oxid uhličitý tvoří zhruba 32 % složky SEI vrstvy u DMC elektrolytu.

V elektrolytické směsi EC a DMC tvoří největší podíl SEI vrstvy sloučenina Li_2O , která se vytváří při jejich rozkladových reakcích [16, 21-23].

2 ZÁPORNÉ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY

2.1 Grafit

Uhlík díky své atomové struktuře tvoří obrovské množství jak anorganických, tak především organických sloučenin. V přírodě se uhlík nejvíce vyskytuje ve formě sloučenin. Známe dvě formy uhlíku. První forma je krystalická, která má pravidelné uspořádání struktury, do této formy řadíme grafit a diamant. Amorfni forma je bez pravidelné struktury [24].

Bylo zkoumáno velké množství anodových materiálů jako například nitridy, oxidy cínu, slitiny na bázi cínu, avšak grafit je stále nejdominantnějším anodovým materiálem na trhu i přestože trpí vysokou nevratnou kapacitou. Teoretická hodnota kapacity grafitu činí $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, což je zhruba desetkrát méně než je teoretická kapacita lithia $3862 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Na druhou stranu se zlepšila stabilita a snížila se tvorba dendritických sloučenin. Grafit je, na rozdíl od jiných modifikací, za běžných podmínek stabilní formou uhlíku. Atomy uhlíku tvoří jednu rovinnou molekulu, ve které jsou atomy k sobě navzájem vázány silnými kovalentními vazbami. Grafénové roviny jsou na sebe různě vrstveny. Toto uspořádání dává grafitu dobré mechanické a tepelné vlastnosti. Grafit má vysoký bod tání okolo 3500°C a vysokou chemickou odolnost. Za normální teploty je takřka inertní. Rozlišujeme dva základní druhy grafitu, přírodní a syntetický.

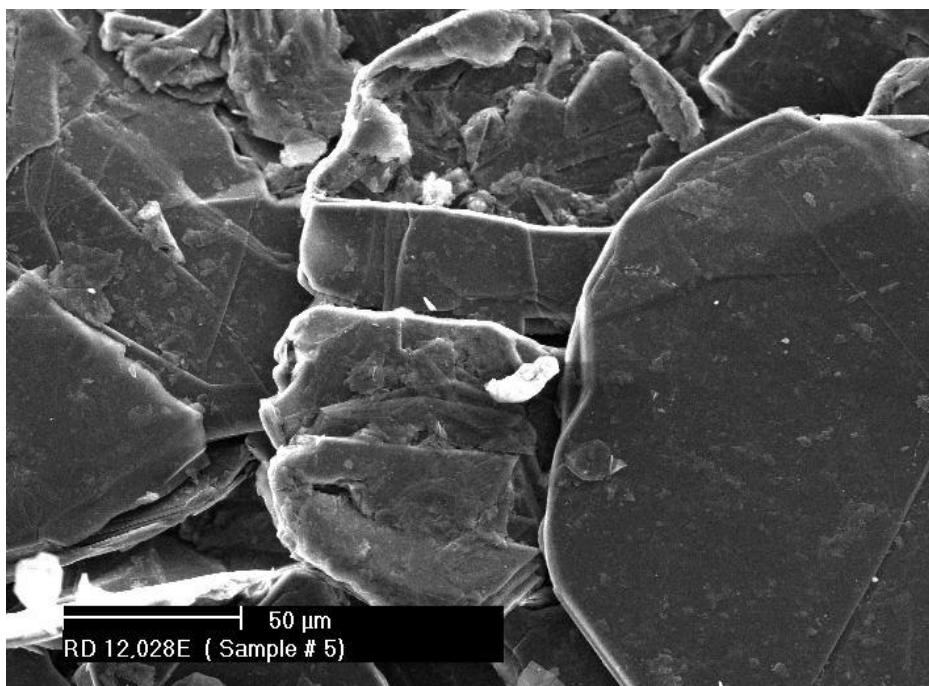
Přírodní grafit má nižší výrobní cenu, jelikož syntetický grafit musí nejdříve projít složitým procesem tepelného zpracování, aby dosáhl požadovaných vlastností pro li-ion akumulátory [24-26].

2.2 Přírodní grafit

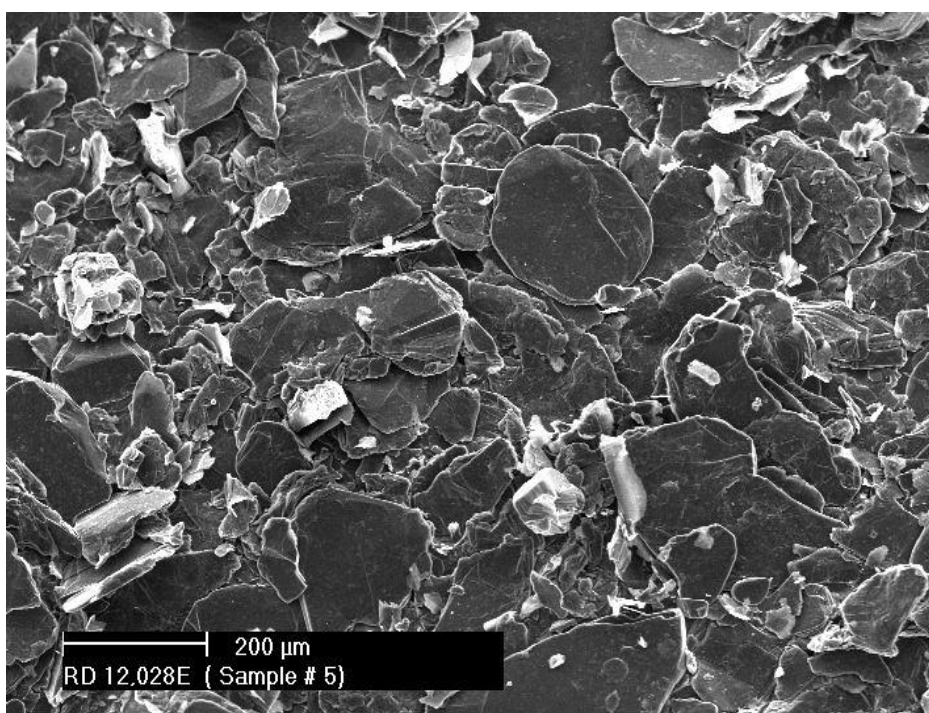
Přírodní grafit je minerál, který má široké využití. V průmyslu se například využívá při zpracování kovů, také je součástí maziv. Přírodní grafit nejčastěji rozdělujeme podle struktury do tří kategorií: vločkový, žilní a amorfni.

2.2.1 Vločkový grafit

Vločkový neboli šupinkový (flake graphite) je nejpravděpodobněji nejznámější forma přírodního grafitu, tvoří zhruba 40 % trhu s přírodním grafitem. Naleziště vločkového grafitu se nachází po celém světě. Největší ložiska jsou v Jižní a Střední Americe, Kanadě, Rusku, Číně, Africe, v Německu a na Ukrajině. Průměrně jeho struktura obsahuje 80 % až 98 % čistého uhlíku. Z obchodní úvahy je nejdůležitější velikost vloček (viz Obr. 7), ta se pohybuje v rozmezí od 2 μm do 800 μm . Při těžbě je snaha v získání co největších možných vloček, které se následným zpracováním (drcením, mletím) zmenšují. Obrácený postup, tedy získávání větších vloček z menších, nelze provést. Výsledná velikost vloček výrazně ovlivňuje finální vlastnosti materiálu [27-28].



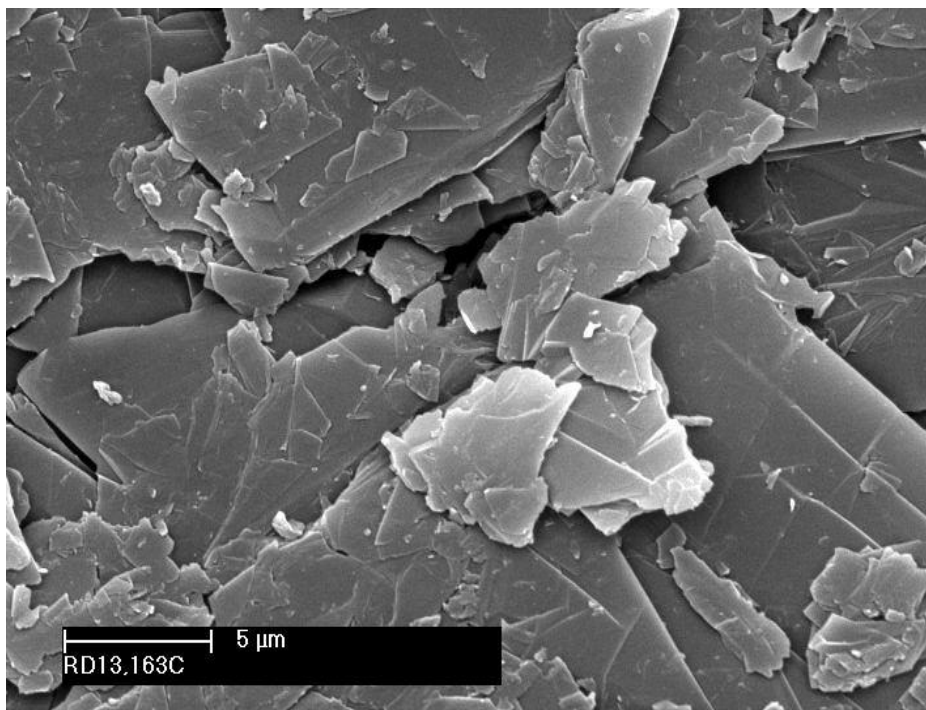
Obr. 7: Vločkový grafit o průměru vloček 50 µm, snímek pomocí SEM (scanning elektron microscope-rastrovací elektronový mikroskop) [28]



Obr. 8: Vločkový grafit o průměru vloček 200 µm, snímek pomocí SEM [28]

2.2.2 Žilní grafit

Jedná se o nejžádanější a nejvíce ceněnou formu grafitu. Díky své vysoké čistotě má výborné vlastnosti a vysokou kvalitu. To se projeví při nižších nárocích ve zpracování, purifikaci a rafinaci. Ložiska se nacházejí v USA a Velké Británii. V současnosti se komerčně žilní grafit těží jenom na Srí Lance [29].



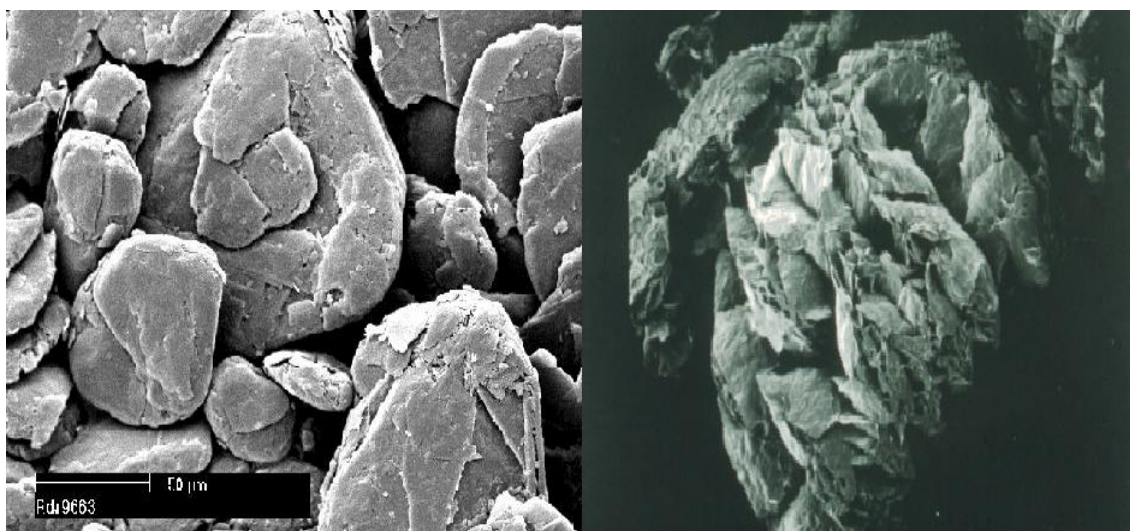
Obr. 9: Vločky žilního grafitu o průměru vloček 5 μm, snímek pomocí SEM [29]

2.2.3 Mikrokrystalický (amorfní)

Amorfní grafit je nejčastěji se vyskytující forma grafitu. Tvoří 60 % trhu s grafitem, především kvůli jeho nízké ceně, ta se odvíjí z pohledu tepelné a elektrické vodivosti, která je v porovnání s ostatními formami nejméně ceněná. Jeho krystalická složka se pohybuje okolo 70 %, obsahuje velké množství popelu, proto se používá v aplikacích, kde je tento vyšší obsah přijatelný (maziva). V lithium-iontových akumulátorech je přidáván do elektrodových hmot, kde zlepšuje vodivost. Naleziště jsou většinou spojeny s výskytem uhlí. Většina současných dodávek amorfního grafitu pochází z USA, Mexika a Číny [30-31].

2.3 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit je interkalační forma vločkového grafitu, která disponuje zvětšeným objemem. Základní princip výroby je reakce grafitu s různými oxidačními a interkalačními činidly. Mezi grafénové struktury se interkaluje činidlo, které s nimi vytvoří stabilní sloučeninu. Oxidační činidlo upravuje uhlíkovou strukturu odebráním valenčních elektronů. Touto oxidací se sníží aktivační energii grafitu a vytváří se vhodné prostředí pro redukci grafitu pomocí interkalačních činidel. Při prudkém zvýšení teploty (800 °C až 950 °C) za přítomnosti vzduchu, dochází k vytvoření plyných produktů, které produkují dostatečně velký tlak k oddálení jednotlivých grafénových vrstev. Pokud by teplota nestoupala dostatečnou rychlostí, nemuselo by v některých případech dojít k expanzi grafitu [16, 32-33].



Obr. 10: Nalevo vločkový grafit, napravo již grafit expandovaný [32]

Jednou z příprav expandovaného grafitu je ponoření namletého přírodního grafitu do roztoku například kyseliny chromové a následné ponoření do kyseliny sírové. Tím dochází k expandování grafitu neboli „nabobtnání“ – zvětší se prostor mezi rovinami atomů, což vede ke snížení hustoty. Výsledná vodivost grafitu je dána velikostí vloček, lze říci, že větší vločky dosahují větší expanze, proto jsou vhodnější pro výrobu expandovaného grafitu [16, 33].

2.4 Syntetický grafit

Syntetický grafit je lidskou činností vyrobená látka, která vzniká při zpracování amorfních uhlíkových materiálů za vysokých teplot. Ačkoliv může být vyroben z různých materiálů obsahující uhlík, je primárně vyráběn z petroleum coke (ropný koks). Základní složkou petroleum coke jsou odpadní látky, které vznikají po rafinaci surové ropy. Rafinační proces odstraňuje složky s nízkým bodem varu. Tímto způsobem vyjmutý petroleum coke obsahuje mezi 10 % a 20 % těkavých látek, jako jsou voda a další organické sloučeniny. Tyto těkavé látky musí být odstraněny, to se

provádí pomocí kalcinačního procesu. Kalcinace, která probíhá v rozmezí teplot 1250-1350 °C, odpaří všechny nežádoucí těžké složky. Při dosažení kalcinační teploty se pomalu začíná formovat hexagonální grafitová struktura. Po ukončení tohoto procesu, je získán takzvaný kalcinovaný petroleum coke, který tvoří základní surovinu pro výrobu syntetického grafitu [16, 34].

Kalcinovaný grafit může podle potřeby podstoupit finální grafitizaci, která se provádí při teplotě dosahující nad 2800 °C. Tento proces trvá až několik týdnů a během něj se dosáhne požadovaných tepelných a elektrických vlastností. Následně se grafit chladí a poté zpracovává do výsledné požadované morfologie, při použití procesů jako jsou drcení, mletí či přesívání [16, 34].

2.5 Lithium-titanát (LTO)

V našem případě na bázi oxidu titaničitého se budeme zabývat po chemické stránce $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, který je tvořený spinelovou strukturou, na rozdíl od grafitu který má vrstvenou strukturu. Materiál je z největší části komerčně využíván, díky vyšší proudové zatížitelnosti (10 C), která poskytuje rychlé nabíjení a vybíjení (povrchová plocha je díky nanostruktuře mnohonásobně větší než u grafitových materiálů, přibližně $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). LTO disponuje také vynikající tepelnou stabilitou a dlouhotrvající životností. Teoretická hodnota kapacity dosahuje $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, což je přibližně poloviční hodnota v porovnání s grafitovými materiály. Jeho hlavním nedostatkem je vysoká cena v porovnání s grafitovým materiálem. LTO materiál však může vydržet desítky tisíc nabíjecích a vybíjecích cyklů, což poskytuje této elektrodě obrovskou výhodu oproti většině anodových materiálů [6, 35-37].

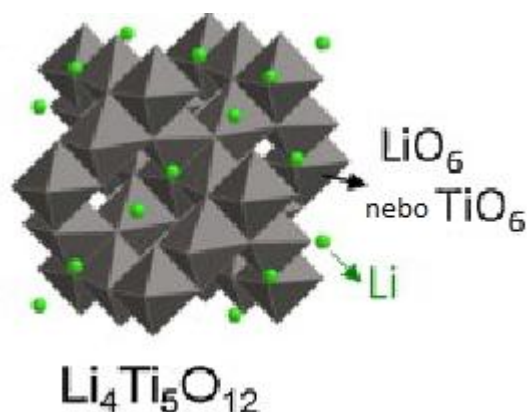
Při vybíjení lithium-iontového akumulátoru, kde zápornou elektrodu tvoří materiál $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dochází na této elektrodě k oxidační reakci (6).



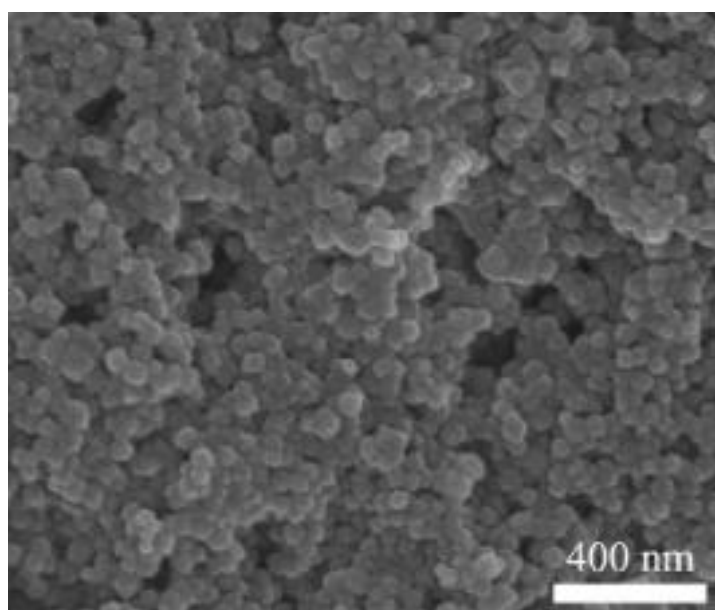
Při nabíjení je tomu naopak, na záporné elektrodě dochází k redukci (7).



LTO má v porovnání s grafitem vysokou stabilitu při lithiaci (nabíjení) a delithiaci (vybíjení) při nichž dochází k objemovým změnám okolo 0,2 %. Navíc vysoký rovnovážný potenciál ($\sim 1.55 \text{ V vs Li} / \text{Li}^+$) umožňuje LTO pracovat v potenciálovém okně nad 1 V, což z velké části zabraňuje tvorbě SEI vrstvy na anodě. Kromě toho je LTO materiál velice bezpečný. Vysoký potenciál zabraňuje tvorbě lithných dendritů. Povrchové reakce nemíjí ani anody tvořené LTO materiálem. V důsledku reakce mezi organickým elektrolytem a aktivní složkou LTO vznikají plynné složky. Tyto reakce mohou být potlačeny uhlíkovým povlakem, který se ovšem může také katalyzovat a zrychlit rozklad elektrolytu při formování SEI vrstvy, zejména při vysokých teplotách [36].



Obr. 11: Krystalická struktura LTO [36]

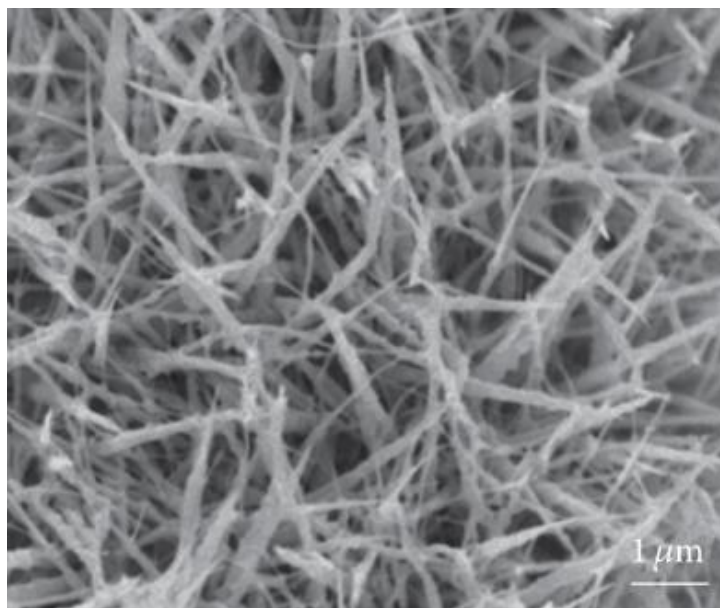


Obr. 12: Nanostruktura LTO [38]

2.5.1 Oxid titaničitý (TiO_2)

Oxid titaničitý se vyznačuje nízkými výrobními náklady a ekologickou čistotou. Mimo jiné se také jedná o bezpečnou sloučeninu s pracovním potenciálem 1,5 V vs. Li/Li^+ . Důvodem širšího zkoumání TiO_2 jako materiálu pro záporné elektrody, je fakt, že se jedná o jeden z oxidů přechodných kovů, který může být redukován lithiem na nižší potenciál. Nejčastější výskyt je v krystalové soustavě v podobě anatasu a rutilu. Další významnou výhodou je malá změna objemu (méně než 4 %) během procesu lithiace. Disponuje rychlou difuzí lithných iontů a také vysokou stabilitou při vysokých proudech. Nicméně relativně nízká teoretická kapacita $330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a menší elektrická vodivost v porovnání s grafitem, značně omezily jeho praktické využití [39-40].

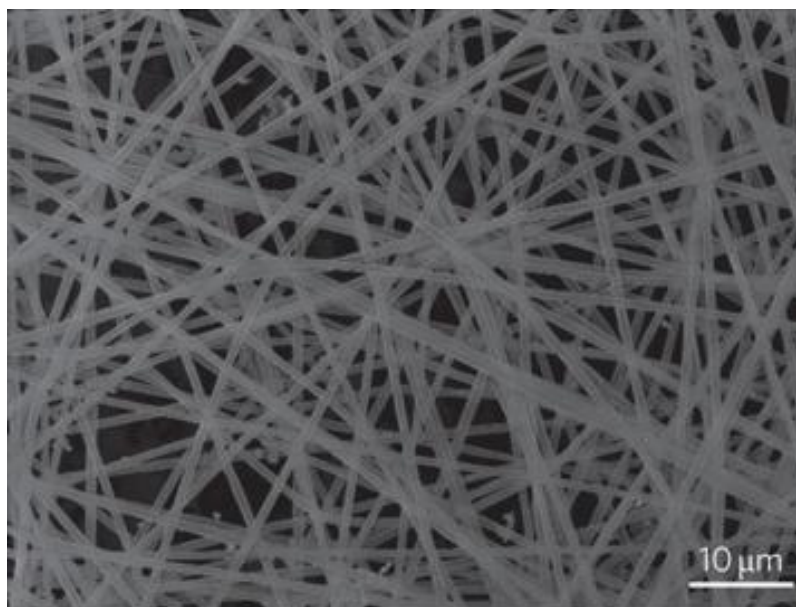
Pro zlepšení hustoty energie a zvýšení počtu nabíjecích a vybíjecích cyklů se využívá kombinování TiO_2 s uhlíkovými materiály (nanotrubice, uhlíkové povlaky) nebo kombinací s oxidy kovů $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ [40].



Obr. 13: Nanostruktura kombinace sloučenin dvou oxidů $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ [40]

2.6 Křemík

V současné době je křemík (Si) nejlepší náhradou grafitu jako anodového materiálu. Je levný a disponuje vysokou teoretickou kapacitou $4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ při velmi nízkých potenciálech (0,4 V vs. Li/Li+) srovnatelných s grafitem. Velký rozdíl v kapacitě je zapříčiněn schopností křemíku navázat se až se čtyřmi ionty lithia. Zatímco šest atomů uhlíku se váže na jeden lithný iont. I přes tyto vlastnosti se křemík nepoužívá jako anodový materiál v lithium-iontových akumulátorech. Problém spočívá v tendenci křemíku se expandovat při nabíjení až přibližně na 400 % svého objemu. Při vybíjení svou velikost mění nestandardně. Křemík není jediným materiálem trpící tak značnou objemovou expanzí. Mezi další vysokokapacitní materiály s podobnou expanzí se řadí cín (Sn), antimon (Sb) a germanium (Ge). Expanze způsobuje velký tlak na struktury křemíku, což je příčinou vzniku trhlin. Proces rozpadávání křemíku je známý jako rozprašování, které způsobuje ztrátu kontaktu mezi sousedícími fragmenty. Ztráta kontaktu má za následek nižší elektrickou vodivost. Rozdrcení plochy anody vede také k rozšíření SEI vrstvy na popraskaných místech, dochází tedy k větší spotřebě lithných iontů a snížení kapacity. Výzkumy se zaměřují na použití uhlíkových nanotrubic nebo vytvoření 3D křemíkových nanostruktur, které snižují velikost expanze [41].

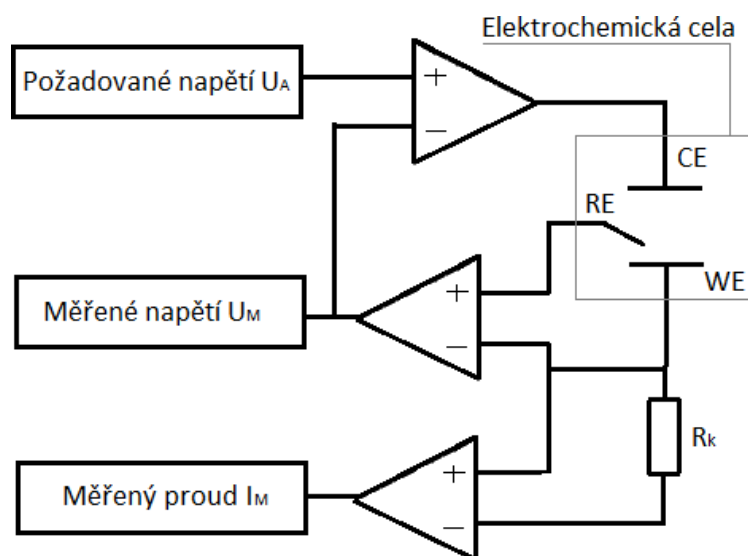


Obr. 14: Uhlíkové nanotrubičky pokryté křemíkovými vlákny [41]

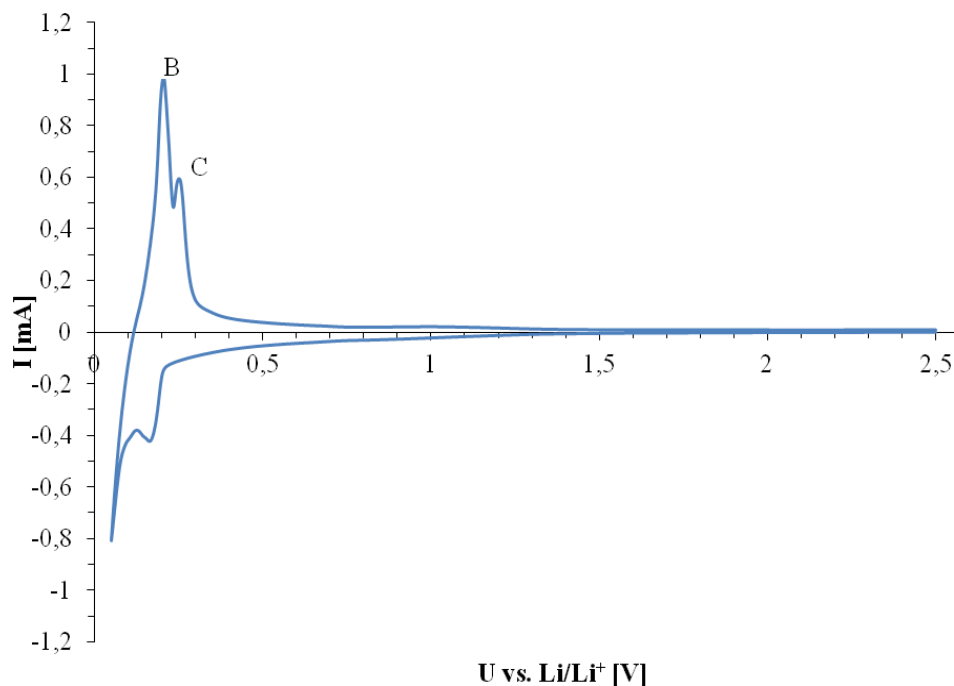
3 MĚŘÍCÍ METODY

3.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) je základní nejrozšířenější technikou zkoumající elektrochemické děje. Je to metoda odvozená od polarografie. Potenciál je lineárně zvyšován od počátečního ke „zlomovému“ potenciálu a poté snižován ke konečnému potenciálu, který bývá zpravidla stejný jako počáteční. Výstupem je polarizační křivka, což je závislost proudu protékajícího elektrodou na velikosti potenciálu na elektrodě, který je řízen pomocí potenciostatu. Potenciostaty využívají tříelektrodové zapojení. WE-working electrode (pracovní elektroda), RE-reference electrode (referenční elektroda), CE-counter electrode (pomocná elektroda). Proud prochází mezi WE a CE, zatímco napětí se měří mezi WE a RE. Výhodou potenciostatu je téměř nekonečný vstupní odpor a také schopnost kompenzovat elektrický odpor v elektrolytech [16, 42].



Obr. 15: Zjednodušené schéma potenciostatu [43]



Obr. 16: Cyklická voltametrie přírodního grafitu

3.2 Lineární voltametrie

Lineární voltametrie zkratkou LV. Je měřicí metoda, vykazující závislost proudu, který prochází pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku, na potenciálu vloženém na elektrodu. Vkládaný potenciál na elektrodu lineárně roste nebo klesá s časem. Výstupem je polarizační křivka [16].

3.3 Galvanostatické cyklování

Galvanostatické cyklování (GCPL) je metoda založená na simulaci cyklického nabíjení a vybíjení akumulátoru. Měřeným vzorkem prochází námi definovaný proud, který je potenciálně omezen při obou cyklech. Při střídání cyklů se zaznamenává potenciál nezátíženého článku takzvaný Open Circuit Voltage. GCPL metoda udává informace o měrné kapacitě a stabilitě systému. Opakováním cyklů (nabíjení, vybíjení) lze určit cyklovatelnost materiálu [16].

3.4 Chronoamperometrie

Chronoamperometrie (CH) je měřicí metoda, založená na zaznamenávání proudu, který prochází pracovní elektrodou, přičemž potenciál na elektrodě je skokově změněn. Výstupem je časová závislost na proudu značící gradient koncentrace nosičů náboje na pracovní elektrodě [16].

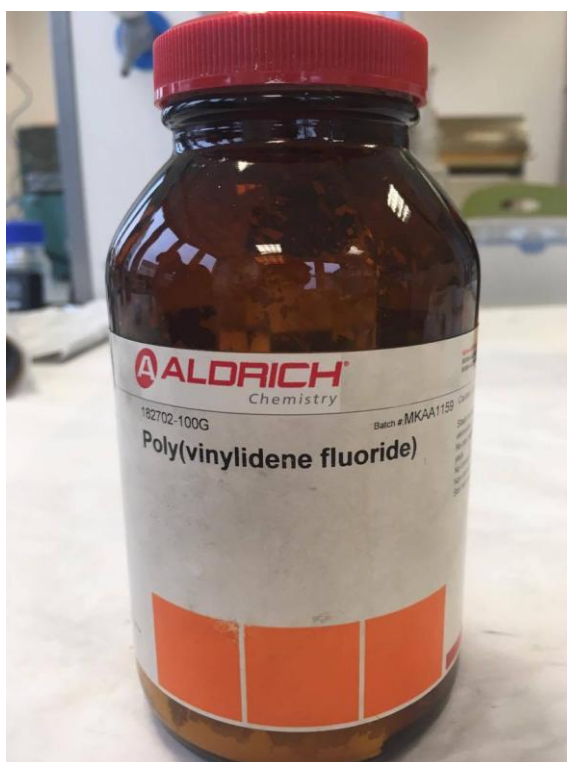
4 PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část je zaměřená na vyhodnocení vlivu lithiace na kapacitní a proudové charakteristiky záporné elektrody tvořenou přírodním grafitem 280H v lithium iontovém akumulátoru.

4.1 Charakteristika použitých materiálů

4.1.1 Pojivo PVDF

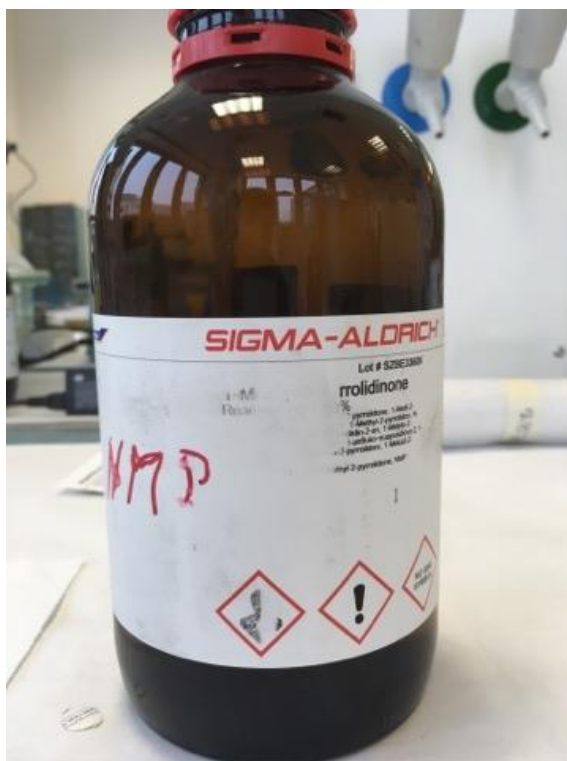
Izolační pojivo (binder) PVDF (polyvinylidenfluorid) se řadí i s dalším pojivem PTFE (polytetrafluorethylen=teflon) do skupiny termoplastů. Disponuje vynikající chemickou odolností a vysokou tuhostí. Lze jej používat až do teploty 170 °C. Využití pojiva spočívá v obalení grafitových částic, tím se částice lépe udrží a zlepší se jejich vodivost [44].



Obr. 17: Binder PVDF

4.1.2 Rozpouštědlo NMP

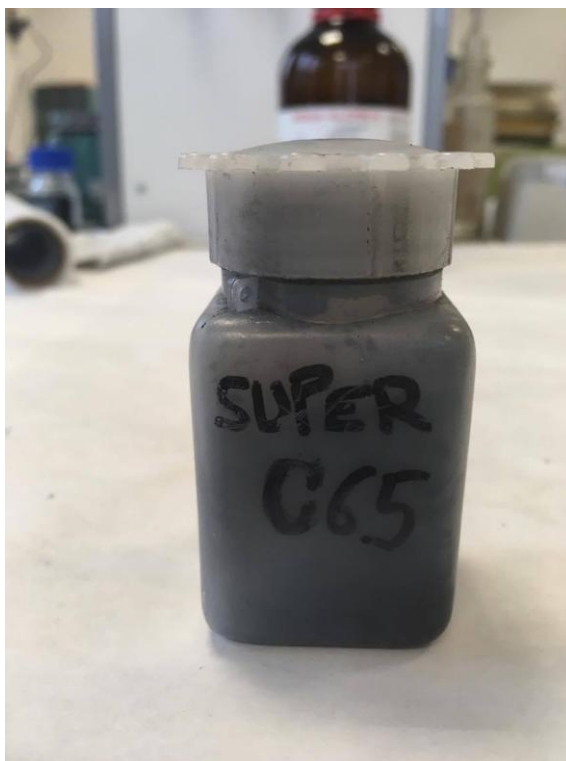
NMP (n-methyl-2-pyrrolidon) je polární kapalina s nízkou hustotou. Je vysoce chemicky a teplotně stabilní (teplota varu 204 °C) Jedná se o velice silné rozpouštědlo, v našem případě rozpouští binder PVDF za vzniku homogenní směsi o požadované viskozitě [45].



Obr. 18: NMP

4.1.3 SUPER C65

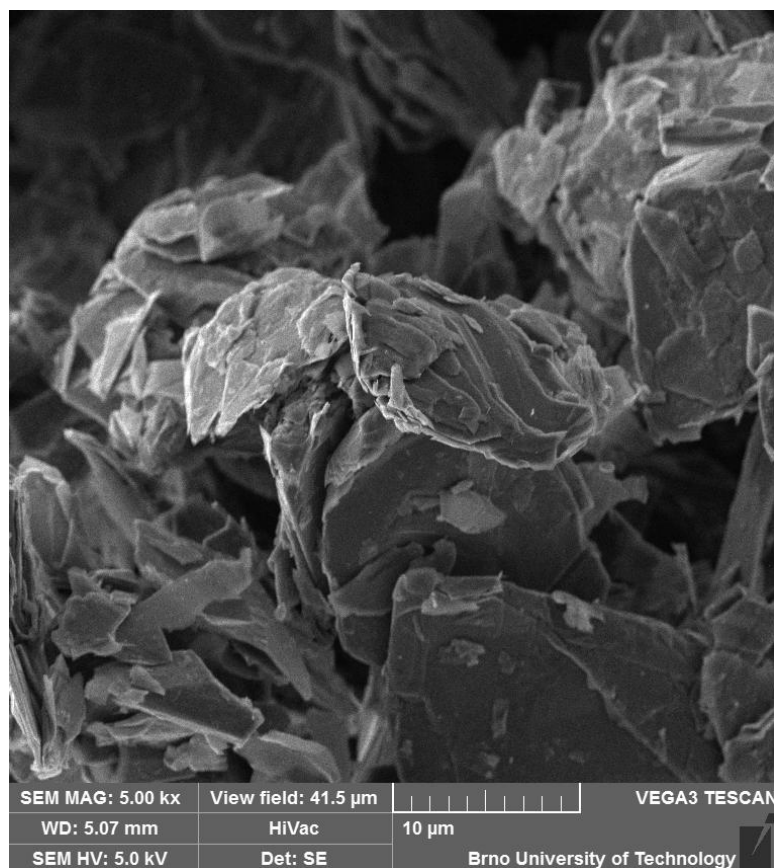
Carbon black C65 je látka z amorfního uhlíku zlepšující vodivost. Je velice levný, jelikož se jedná o saze, které vznikají jako odpadní produkt při spalování. Oproti krystalické formě vede proud všemi směry [46].



Obr. 19: Přísada SUPER C65

4.1.4 Přírodní grafit 280H

Přírodní grafit 280H je aktivní elektrodový materiál, jeho veškerá charakteristika je popsána v Product Data Sheet 280H v příloze A.



Obr. 20: Přírodní grafit 280H, snímek rastrovacím elektronovým mikroskopem VEGA3 TESCAN, urychlovací napětí $U_k=5$ kV

4.2 Příprava aktivní elektrodové hmoty

Nejdříve byla umyta vialka podle pokynů uvedených v laboratoři. Sklo musí být pečlivě umyté pomocí jarové vody, následně znova umyto v demineralizované vodě a nakonec očištěno alkoholem (izopropylalkohol). Do umyté vialky se vložilo magnetické míchátko. Následně bylo naváženo a přidáno 8 % hmotnostního elektrodového podílu PVDF. Pomocí nastavitelné mikropipety bylo přidáno 2,86 ml NMP. Vialka se umístila na magnetickou míchačku. Hmota se míchala po dobu 24 hodin do rozpuštění PVDF. Jako další se přidala přísada SUPER C65 tvořící 12 % hmotnostního podílu, která se poté míchala po dobu 72 hodin. Jako poslední se přidal přírodní grafit 280H tvořící zbylých 80 % hmotnostního podílu. Směs byla míchána po dobu 144 hodin.

Tab. 2: Hmotnostní poměr složek

PVDF	Rozpouštědlo NMP	SUPER C65	Přírodní grafit 280H
32 mg	2,86 ml	48 mg	320 mg



Obr. 21: Namíchaná elektrodová hmota

4.3 Nanášení elektrodové hmoty

Nanesení elektrodové hmoty se provádí na rovné skleněné podložce, abychom se vyvarovali promáčknutí měděného kolektoru. Na tuto měděnou fólii, ošetřenou izopropylalkoholem, byla hmota nanesena pomocí vyčištěného válečku. Konstantním stěrem válečku je nanesena homogenní vrstva o definované tloušťce. Tloušťka vrstvy je závislá na hustotě závitů válečku. V našem případě je tloušťka 60 μm .



Obr. 22: Váleček pro nanesení elektrodové hmoty



Obr. 23: Vlevo měděný kolektor, vpravo kolektor již po nanesení elektrodové hmoty o tloušťce 60 μm

Nanesená vrstva byla poté sušena po dobu 168 hodin při teplotě $\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při sušení se odpařuje rozpouštědlo NMP.

4.4 Vysekávání elektrod

Z vysušené elektrodové hmoty byly vysekнутy elektrody použitím kruhové výsečníku o průměru $R=16\text{ mm}$. Důležité bylo, aby se elektroda vysekla po jednom úderu kladiva. Pod elektrodovou hmotu se podložila vrstva papíru, aby se zamezilo ztupení hrotu výsečníku.



Obr. 24: Vysekнутé elektrody

Vysekнутé elektrody mají povrch S :

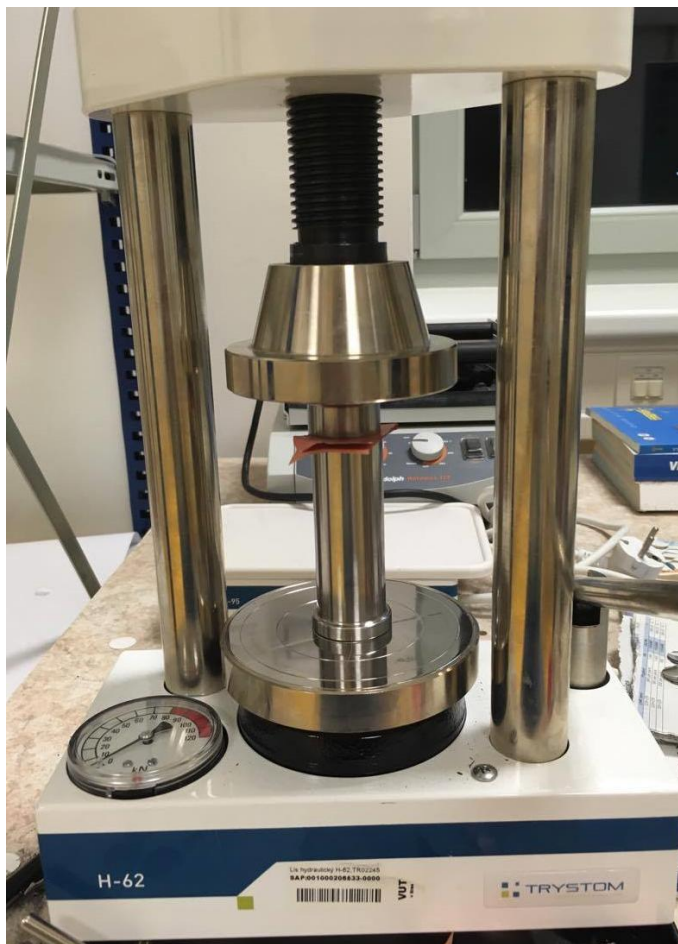
$$S = \frac{\pi \cdot R^2}{4} = \frac{\pi \cdot (16 \cdot 10^{-1})^2}{4} = 2,02 \text{ cm}^2 \quad (8)$$

4.5 Lisování elektrod

Vysekнутé elektrody byly dále lisovány ručním hydraulickým lisem značky Trystom. Nejprve se elektrody vložily mezi očištěnou měděnou fólii, aby se dodržela čistota elektrod a tlak se na jejich povrch rovnoměrně rozložil. Vně měděné fólie byla vložena vrstva papíru, který také pomáhá ke zrovnoměrnění působení tlaku na celý povrch elektrody.

Zadaný lisovací tlak byl $800\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, který je nutný přepočítat na povrch elektrody, jelikož hydraulický lis je uváděn v Newtonech [N].

$$F = m \cdot g = 800 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot 2,02 \text{ cm}^2 \cdot 9,81 = 15,850 \text{ kN} \quad (9)$$



Obr. 25: Ruční hydraulický lis od výrobce Trystom

4.6 Dehydratace elektrod

Elektrody byly přemístěny do vakuové komory při tlaku ~ 100 Pa, kde se po dobu 48 hodin dehydratovaly.

5 MĚŘENÍ

5.1 Skládání elektrochemické cely

Všechny součásti elektrochemické cely byly řádně umyty a vysušeny. Kompletace cely spočívala v omotání těsnícího kroužku a těsnícího kolíčku fólií z parafilmu. Takto přichystaná elektrochemická cela byla přenesena do rukavicového boxu s netečným argonem. V rukavicovém boxu se kruhovým výsečником vyjmul disk lithia o průměru 16 mm, který se následně pinzetou umístil na spodní část cely. Na vrstvu lithia se umístil separátor ze skelného mikrovlákná o průměru 18 mm. Pomocí mikropipety se napustil separátor elektrolytem LiPF_6 o objemu 142 μl . Vyrobená elektroda se nejprve zvažila na analytických vahách v boxu a následně se umístila na separátor. Uzavřená cela je umístěna v nosiči a připravena k měření.



Obr. 26: Vlevo součásti elektrochemické cely, vpravo již cela složená a připojená k potenciostatu

5.2 Nastavení měřících technik v programu EC-Lab

K vyhodnocení proudových a kapacitních charakteristik byla použita měřící technika OCV (open circuit voltage) a technika GCPL (galvanostatic cycling with potential limitations).

Technika OCV se používá ke stabilizaci článku a k vyhodnocení změny napětí během určité doby t_R . Po skončení se automaticky spustí technika GCPL, do které se nastavuje nabíjecí, vybíjecí proud I_s a počet cyklů n_c .

5.3 Inicializační cyklování

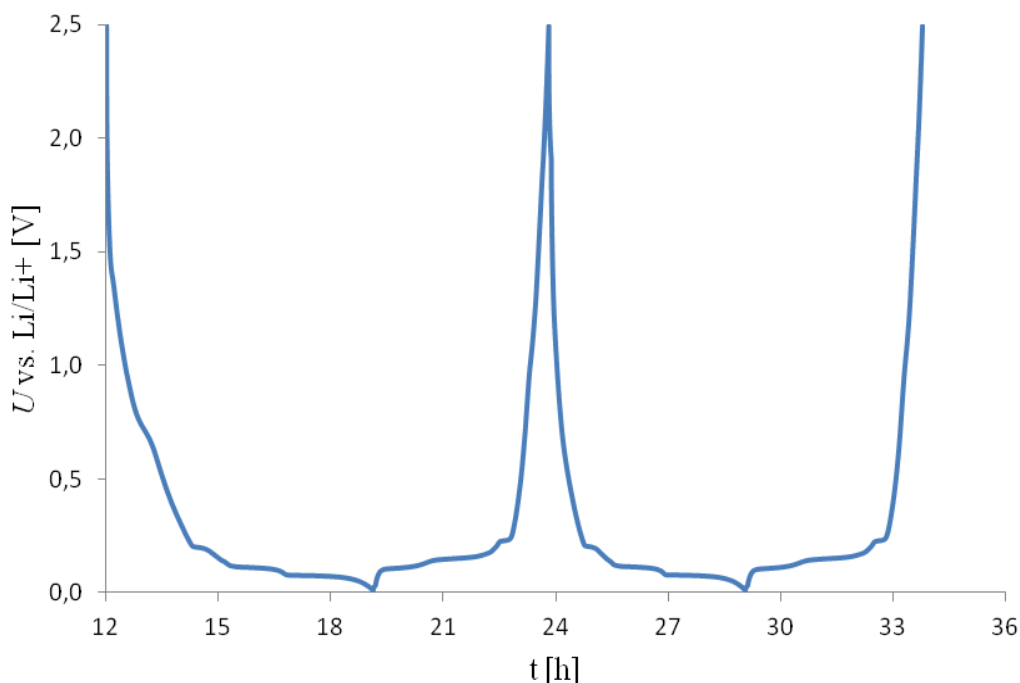
Při inicializačním cyklování se OCV procedura nastavila na 12 hodin. Během této doby se stabilizují chemické procesy uvnitř pracovní elektrochemické cely. Po tomto ustálení se docílí k rovnovážnému napětí E_{we} . Abychom určili skutečnou kapacitu elektrody, bude článek nabíjen a vybíjen proudem $I_s = 0,2C$. Během těchto dvou cyklů dochází k formování SEI vrstvy. Pro výpočet se vychází z teoretické hodnoty kapacity sloučeniny LiC_6 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

$$m_{\text{aktivní hmota}} = m_{\text{elektroda}} - m_{Cu} = 24,1 - 22,4 = 1,7 \text{ mg} \quad (10)$$

$$0,2C = 0,2 \cdot Q_{LiC_6} \cdot m_{\text{aktivní hmota}} = 0,2 \cdot 372 \cdot 1,7 = 0,126 \text{ mA} \quad (11)$$

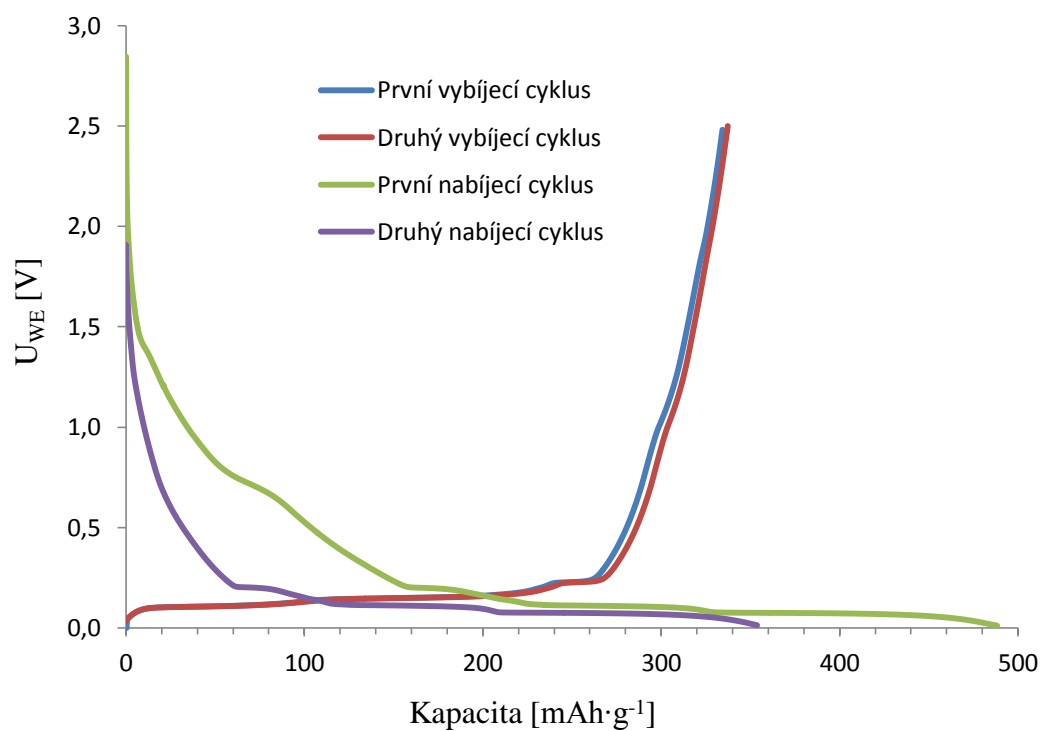
Přičemž $m_{\text{elektroda}}$ [mg] je hmotnost celé elektrody s měrným povrchem $S = 2,02 \text{ cm}^2$, m_{Cu} [mg] je hmotnost kolektoru tvořeného mědí, který má stejný povrch jako elektroda.

Graf značí formování různých druhů sloučenin LiC_x . Nesymetričnost cyklů je způsobena prvotním vytvářením SEI vrstvy a následným úbytkem vybíjecí kapacity.



Obr. 27: Inicializační cykly 0,2C

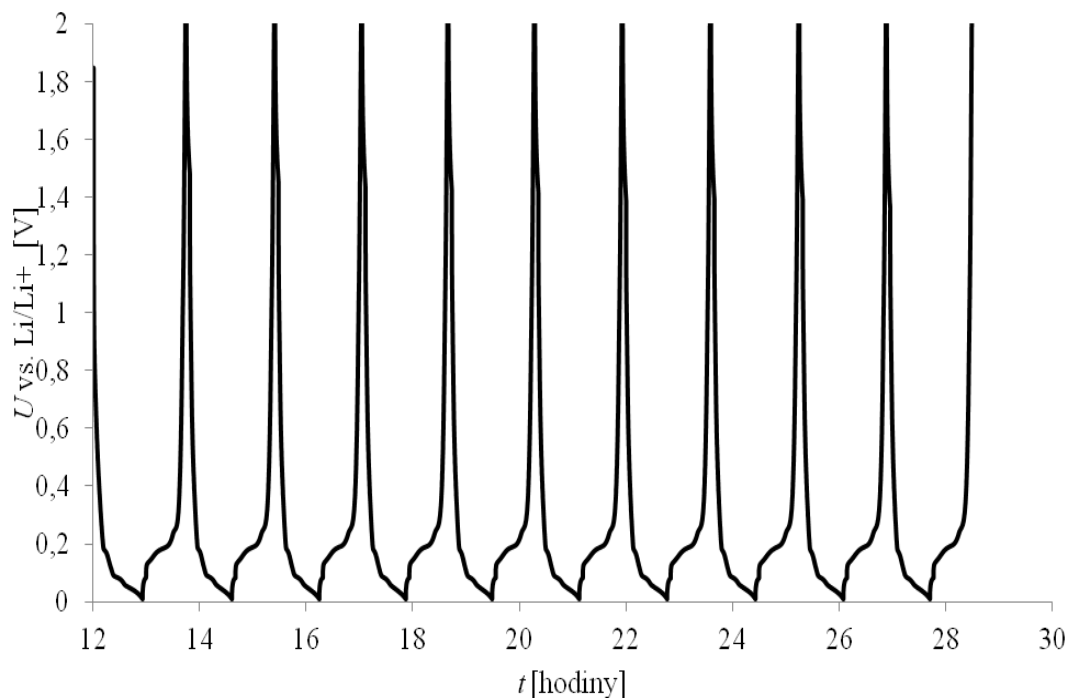
Na konci druhého vybíjecího cyklu byla odečtena skutečná kapacita takzvaná $Q_{\text{true}} = 337 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Tuto specifickou kapacitu budeme používat jako výchozí v dalších měřeních.



Obr. 28: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování

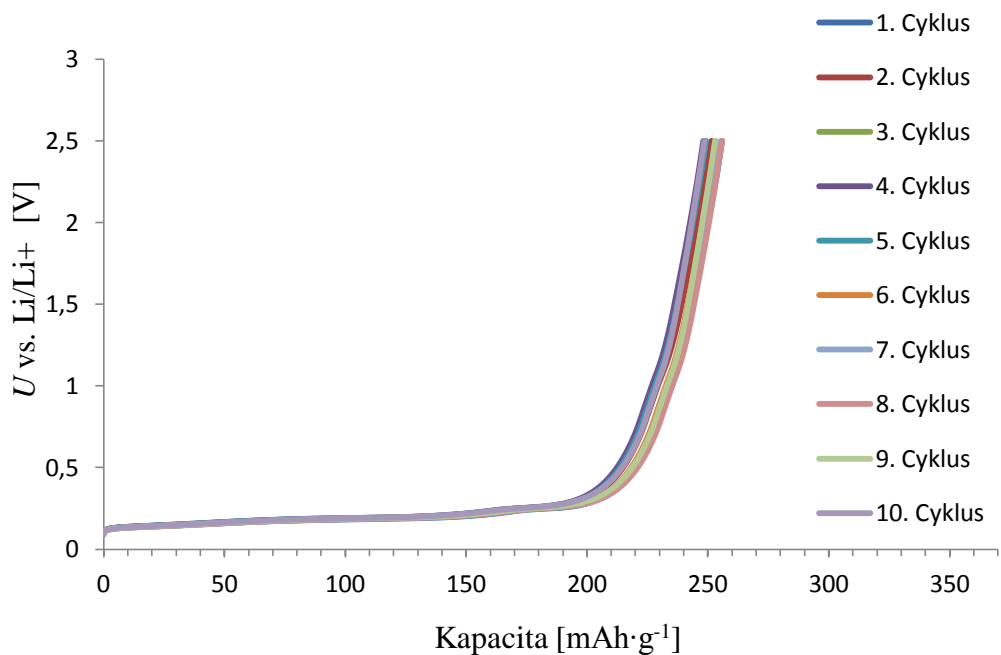
Dále byl akumulátor podroben další procedurou GCPL o nabíjecím a vybíjecím proudu $I_s = 1C$ pro 10 cyklů. Proud I_s se nyní počítá obdobně jako vztah (11) s tím rozdílem, že nyní používáme skutečnou kapacitu $Q_{\text{true}} = 337 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

$$1C = 1 \cdot Q_{\text{true}} \cdot m_{\text{aktivní hmota}} = 1 \cdot 337 \cdot 1,7 = 0,573 \text{ mA} \quad (12)$$



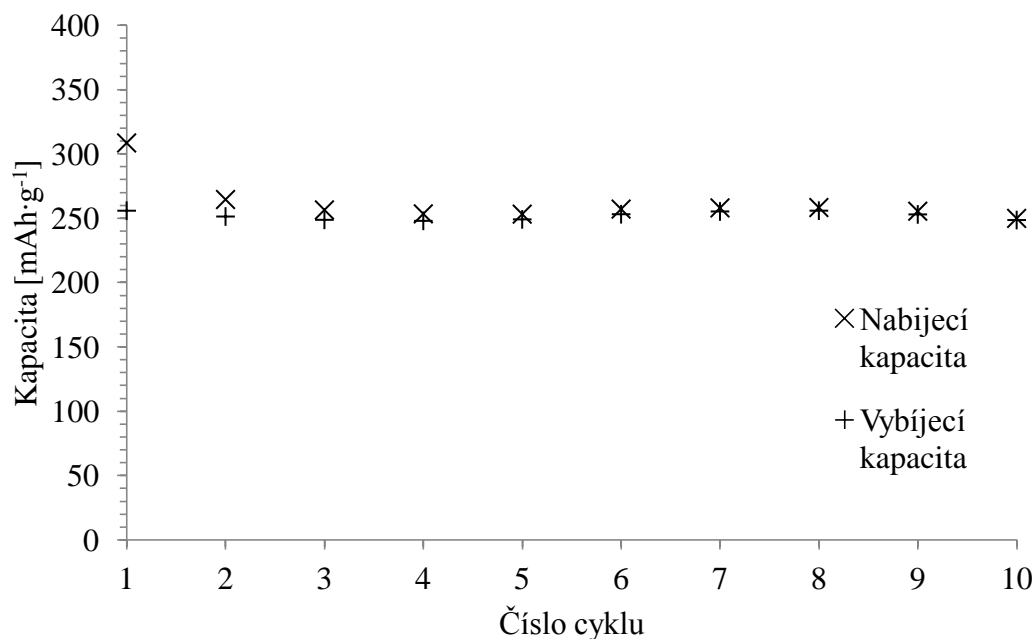
Obr. 29: Průběhy 10 cyklů GCPL

Obr. 30 zobrazuje pokles kapacity po 10 cyklech na hodnotu kapacity $248 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.



Obr. 30: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo

Další zkoumanou závislostí jsou nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro cyklování 1C.

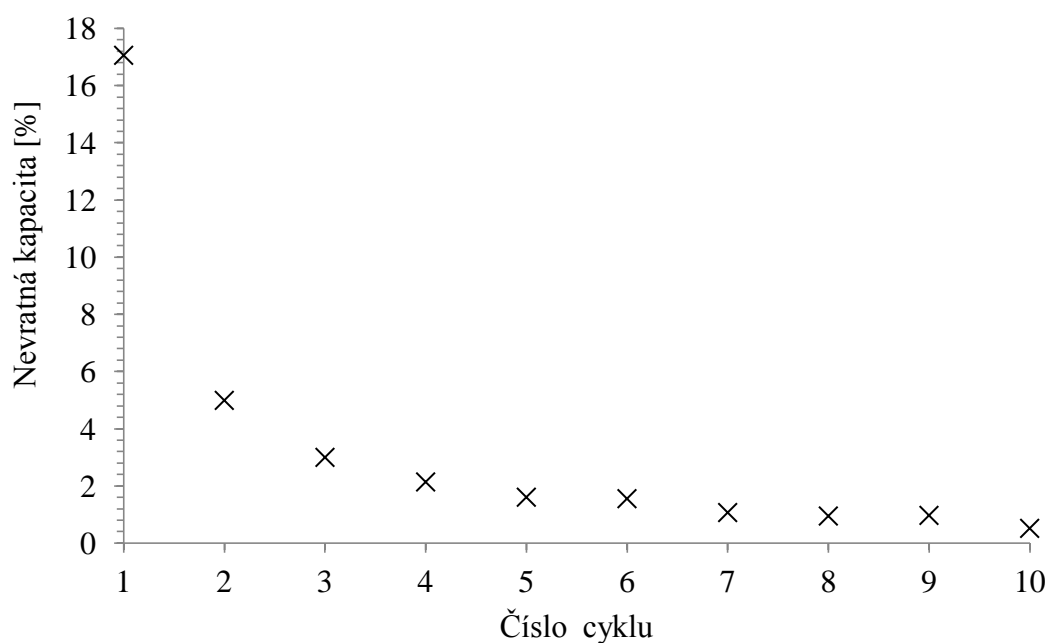


Obr. 31: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu

Z Obr. 31 je patrné, že s větším počtem cyklů se hodnota nabíjecí kapacity přibližuje ke kapacitě vybíjecí. S dalším cyklováním by se měly obě kapacity akumulátoru postupně snižovat.

Nevratná kapacita (Q_{irr} [%]) je rozdíl mezi nabíjecí a vybíjecí kapacitou pro daný cyklus. Nevratná kapacita je největší v prvním cyklu a s dalšími cykly se její hodnota snižuje, jak je zobrazeno na obr. 32. Příklad výpočtu nevratné kapacity pro první cyklus:

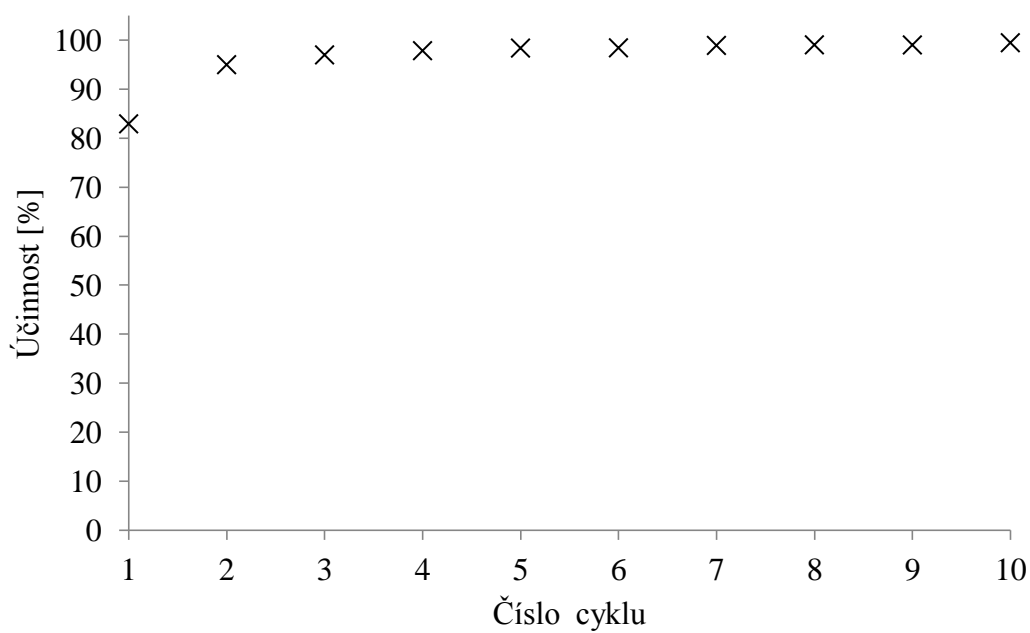
$$Q_{irr} = \frac{Q_{nab} - Q_{vyb}}{Q_{nab}} \cdot 100 = \frac{308 - 255}{308} \cdot 100 = 17 \% \quad (13)$$



Obr. 32: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus

Dalším vyhodnocením je závislost účinnosti na daném cyklu, která se zlepšuje s dalšími cykly. Počítá se jako podíl vybíjecí kapacity a nabíjecí kapacity pro určitý cyklus. Účinnost pro první cyklus znázorňuje rovnice (14).

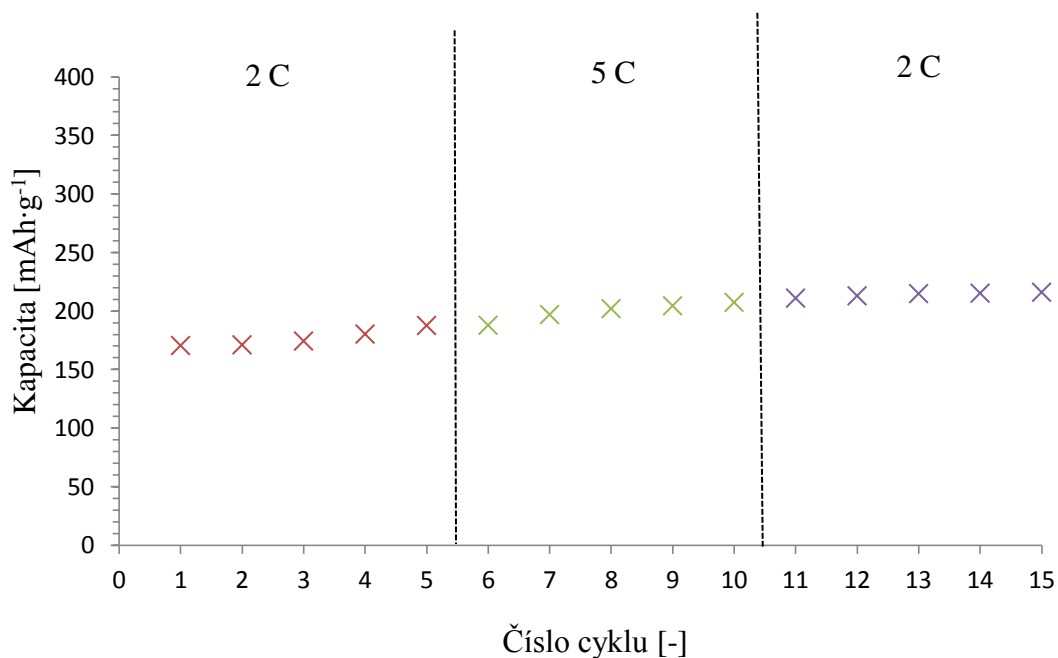
$$\eta = \frac{Q_{vyb}}{Q_{nab}} \cdot 100 = \frac{255}{308} \cdot 100 = 83 \% \quad (14)$$



Obr. 33: Rostoucí tendence účinnosti na daném cyklu

5.4 Rate-Capability test (RC analýza)

RC test charakterizuje, jak dobře je akumulátor schopen udržovat svou kapacitu při velkých proudech (proudové zatížení). Testování probíhalo při vždy stejném nabíjecím proudu 1C a při různých vybíjecích proudech 2C, 5C a 2C. Obr. 34 vykazuje závislost vybíjecí kapacity na čísle cyklu. Největší pokles kapacity proběhl při prvním vybíjecím proudu I_{2C} .



Obr. 34: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu

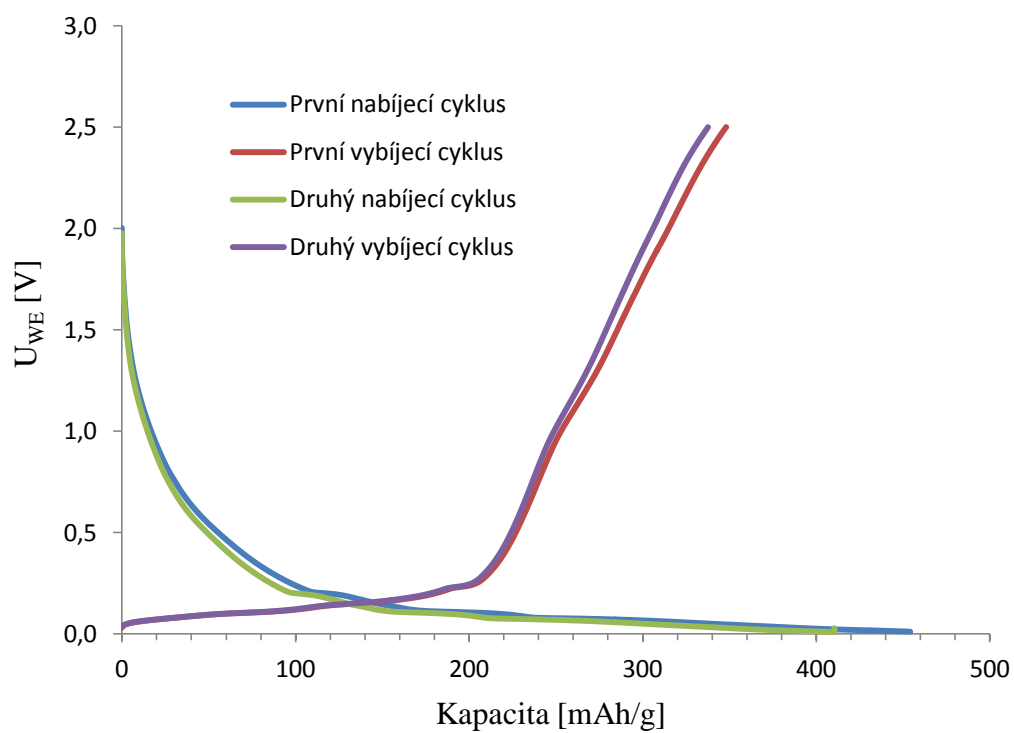
6 ÚPRAVA MATERIÁLU – PRINCIP LITHIACE

Jak již bylo řečeno, na záporné elektrodě vznikají polymerní filmy neboli SEI vrstva. Při vzniku SEI vrstvy, může také určitý obsah lithia permanentně zůstat v záporné elektrodě. Tím vzniká nerovnováha na záporné elektrodě mezi lithiem vloženým a vyjmutým. Tato změna se nazývá nevratná kapacita akumulátoru. Při prvním formátovacím cyklu, tvorbě SEI, se spotřebuje zhruba 5 % - 10 % kapacity. Celková velikost nevratné kapacity je součtem rozdílných hodnot těchto kapacit při cyklování (nabíjení a vybíjení). Po prvních několika cyklech se rozdíl hodnot vyrovná. Velikost těchto ztrát lze pozitivně změnit metodou lithiace. Lithiace je založena na dopování lithia do záporných elektrodoých materiálů ještě před tím, než li dojde k prvotnímu cyklování. Dopované lithné ionty zvyšují kapacitu lithium-iontové článku o 18 % až 45 %, mohly by tedy být schopny kompenzovat ztráty způsobené nevratnou kapacitou. Pokud by lithiace skutečně dosáhla výborného navýšení kapacity, nemuselo by lithium být na kladné elektrodě. Kladná elektroda by tedy mohla být tvořena jinými katodovými materiály, které mohou zlepšit celkové vlastnosti akumulátoru [16, 23].

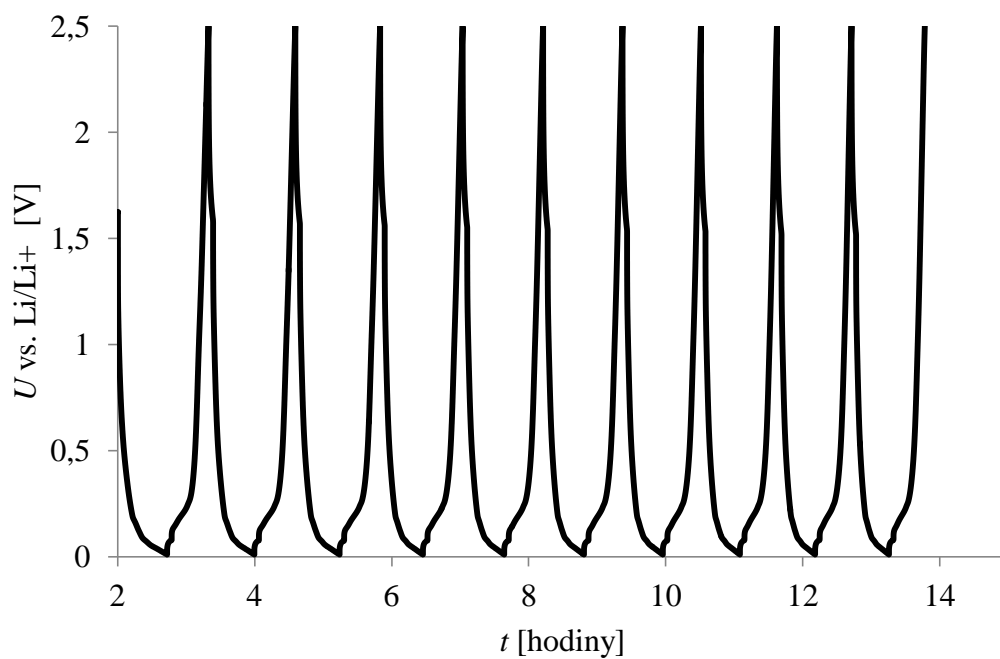
6.1 Měření lithiace

Metodou lithiace byly upraveny vlastnosti elektrochemické soustavy. Doba lithiace probíhala v různých časových dobách. Následné měřicí analýzy a jejich vyhodnocení jsou stejné jako u referenčního měření.

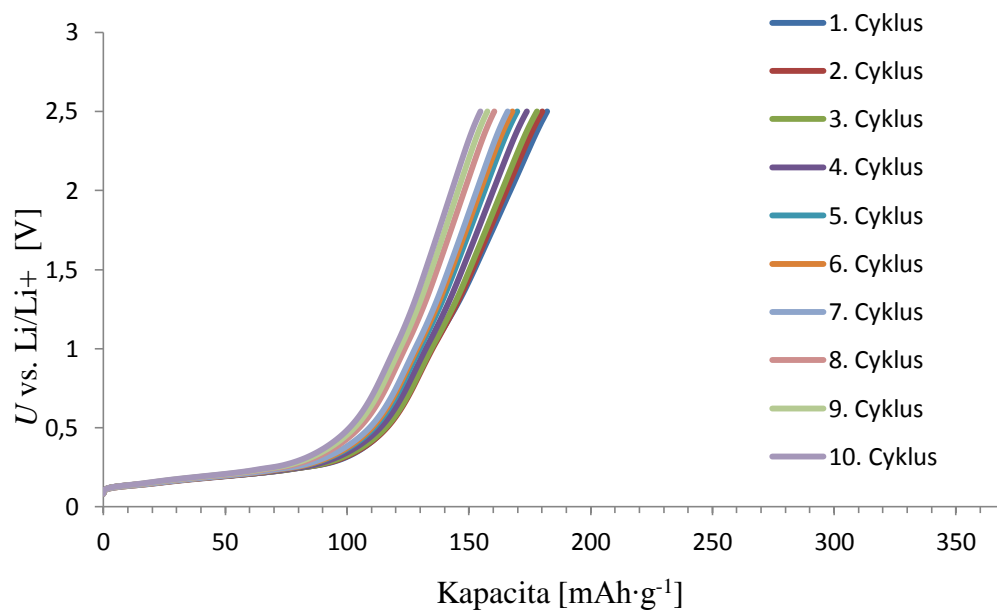
6.1.1 Lithiace 1,5 hodiny



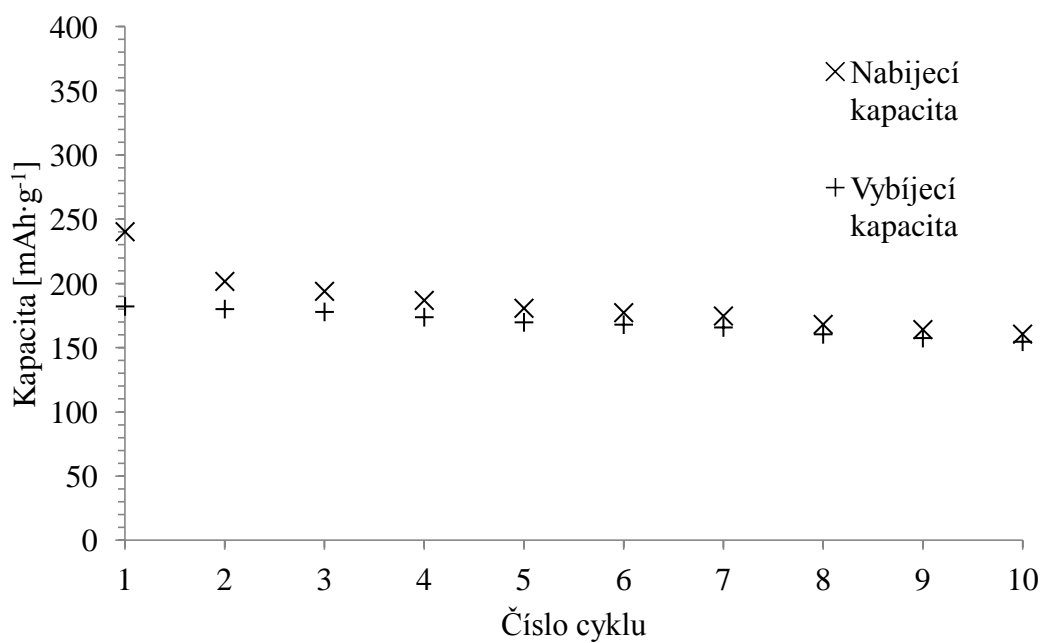
Obr. 35: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování



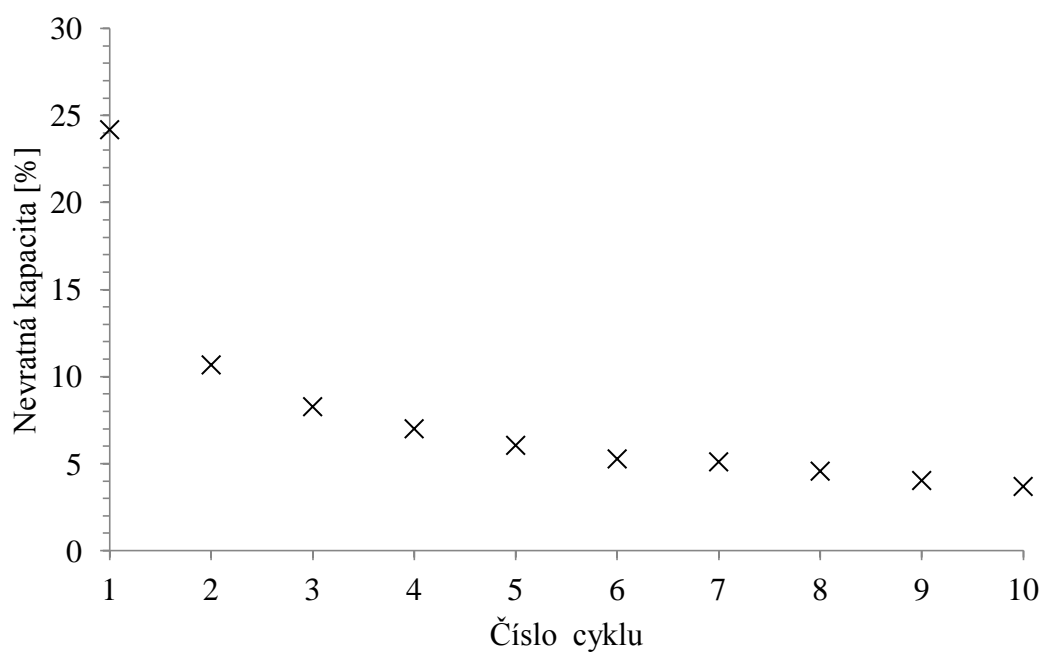
Obr. 36: Průběhy 10 cyklů GCPL



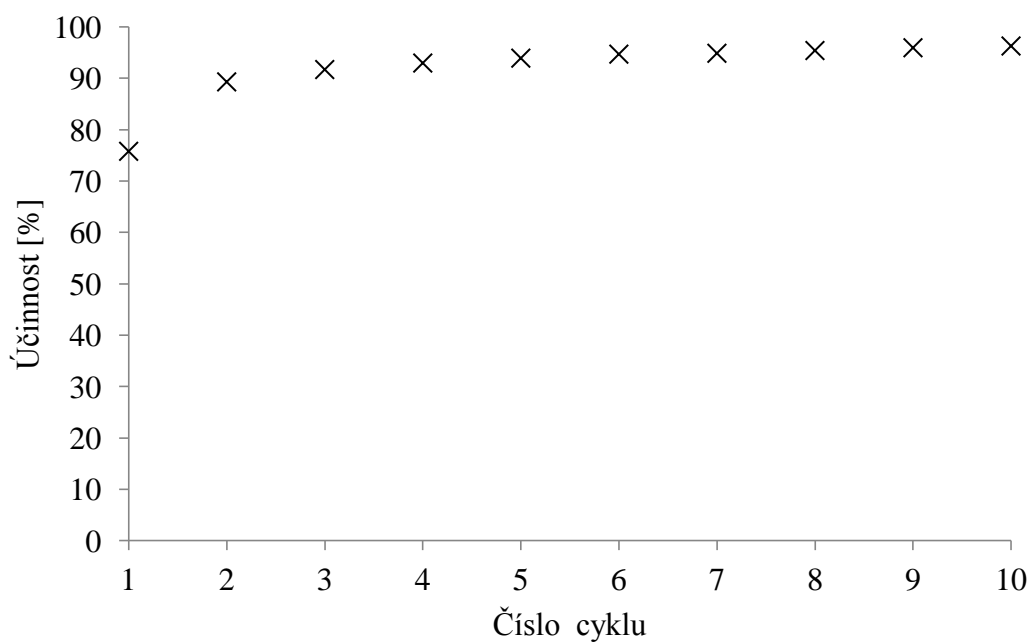
Obr. 37: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo



Obr. 38: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu



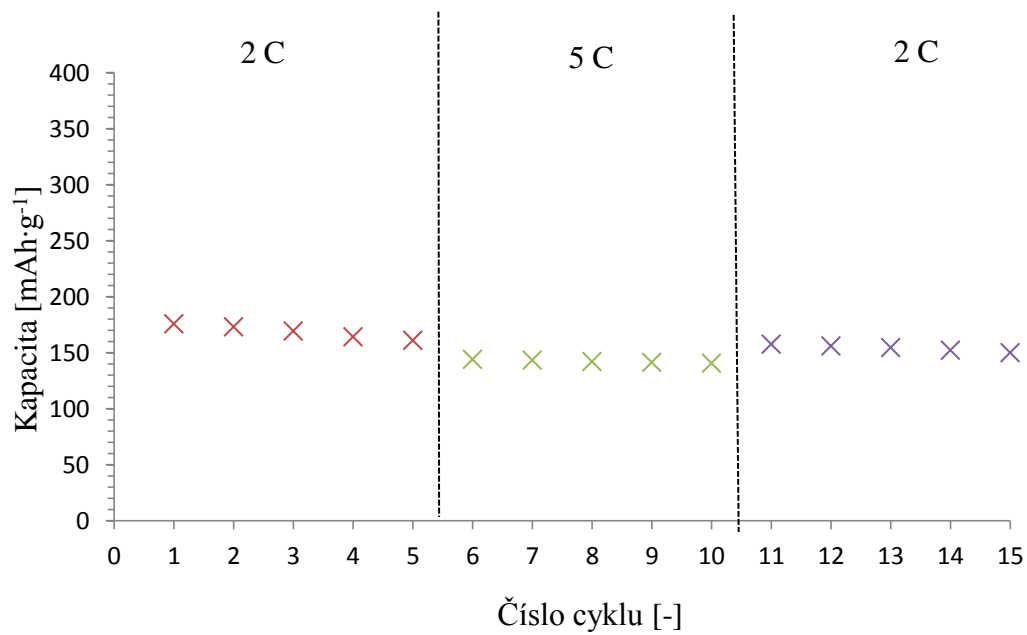
Obr. 39: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus



Obr. 40: Závislost účinnosti na daném cyklu

Obr. 35 představuje první dva nabíjecí a vybíjecí cykly, tyto cykly mají poměrně rozdílné hodnoty s vyšší nevratnou kapacitou, která je dále zobrazena na obr. 39. Nejvyšší nevratná kapacita byla v prvním cyklu 24 %, do desátého cyklu se snížila na hodnotu 4 %. Efektivita během deseti cyklů dosáhla nejvyšší hodnoty 96 % při desátém

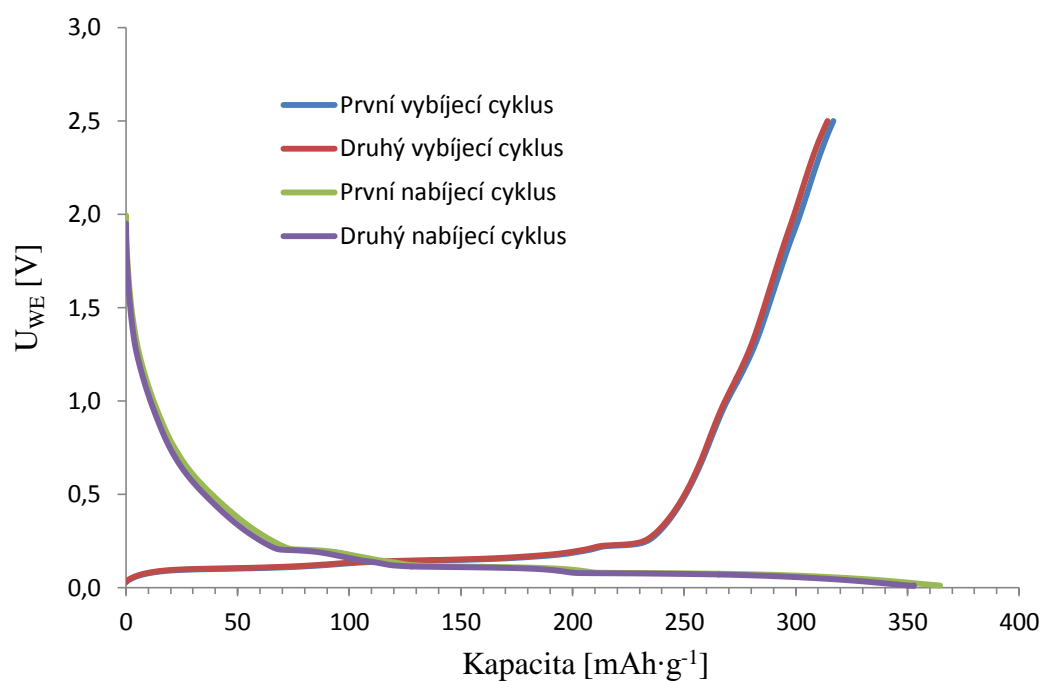
cyklu s hodnotou kapacity $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.



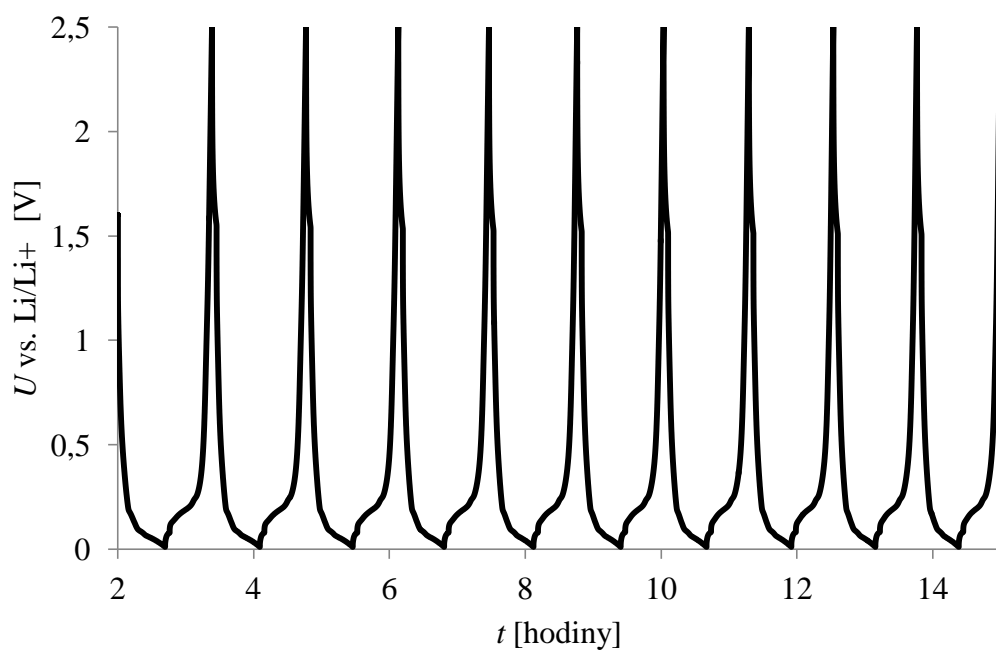
Obr. 41: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu

Nejvyšší pokles vybíjecí kapacity na $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ byl zaznamenán při proudovém zatížení 5C.

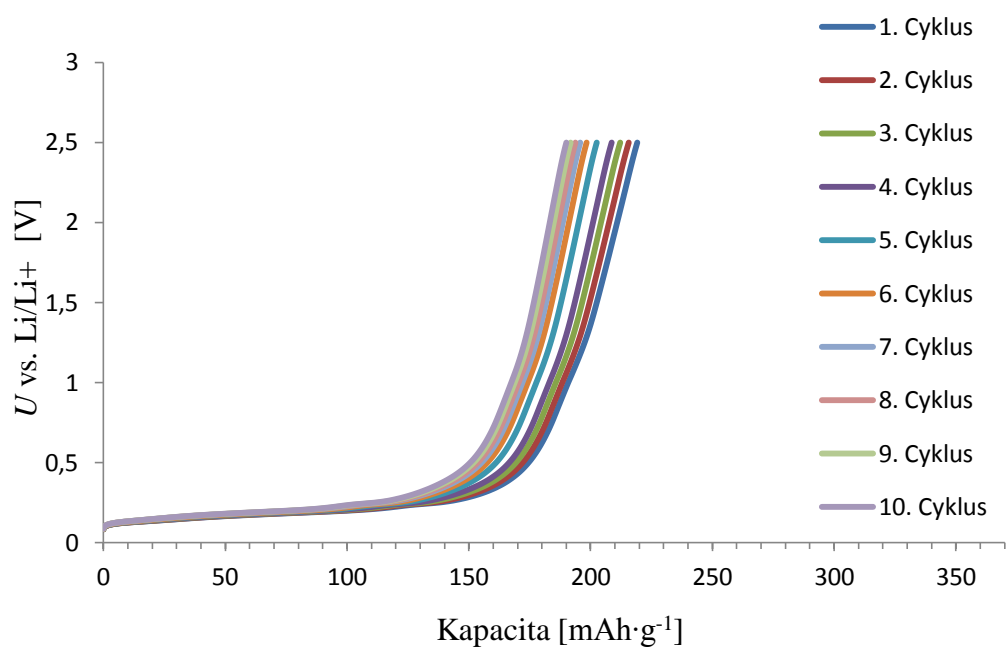
6.1.2 Lithiace 2 hodiny



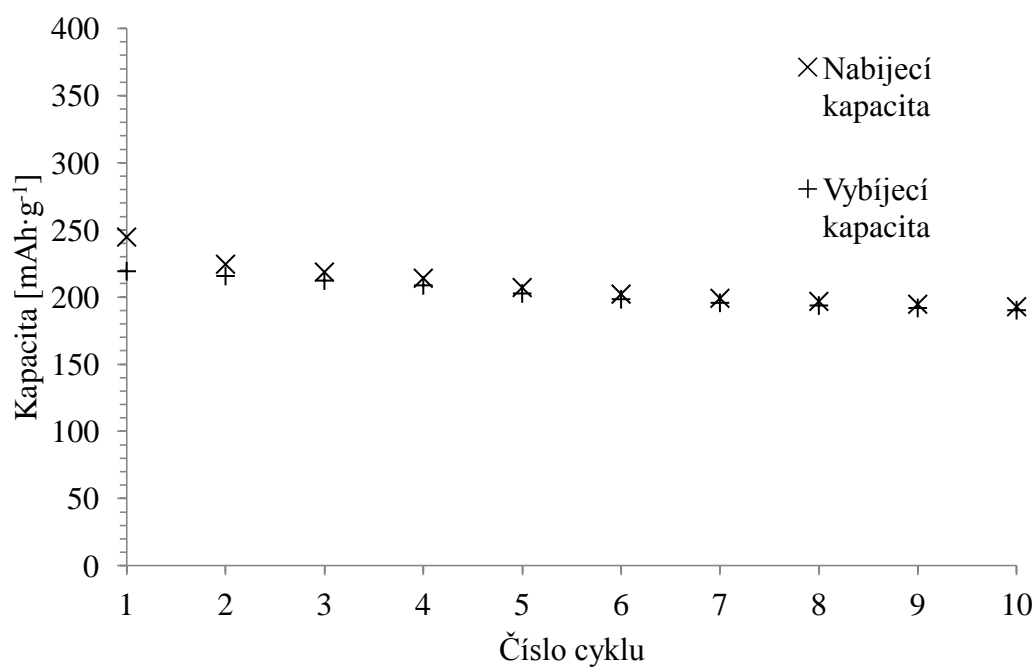
Obr. 42: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování



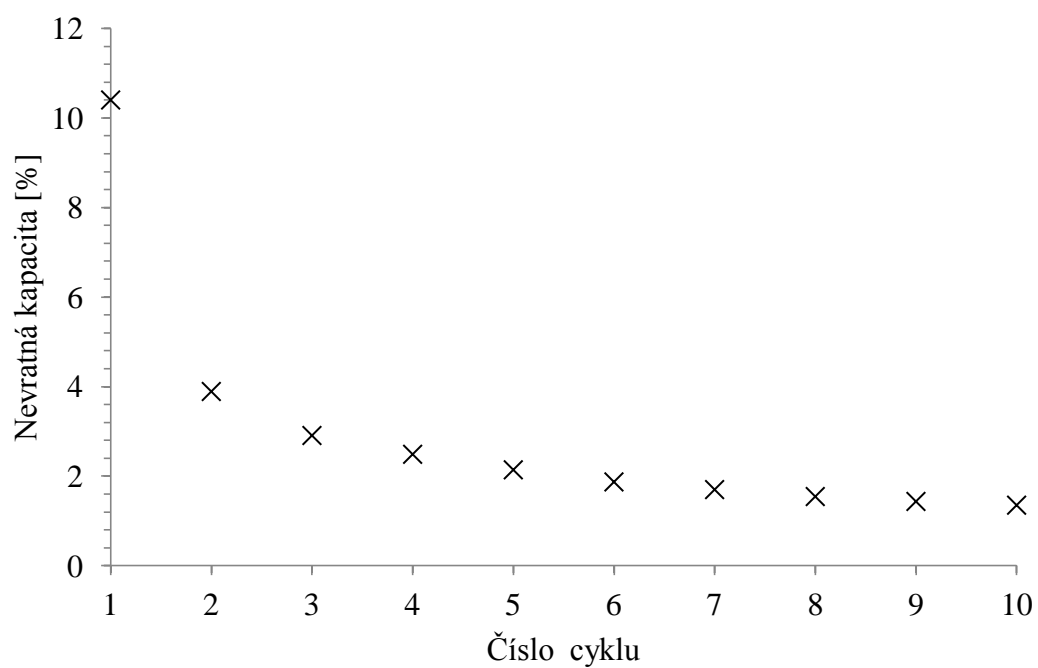
Obr. 43: Průběhy 10 cyklů GCPL



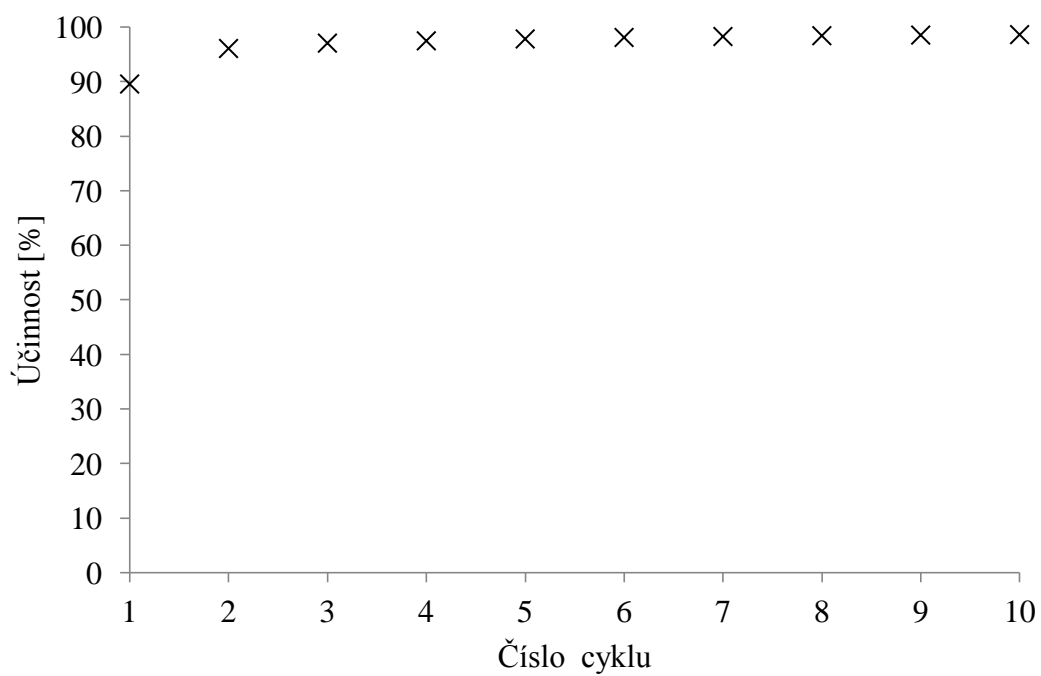
Obr. 44: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo



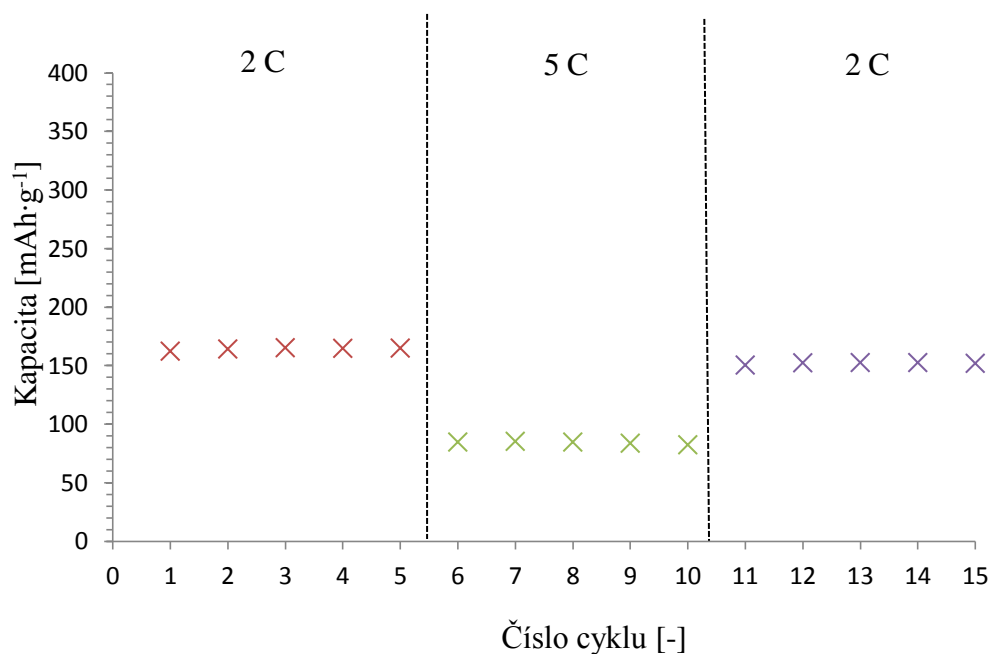
Obr. 45: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu



Obr. 46: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus



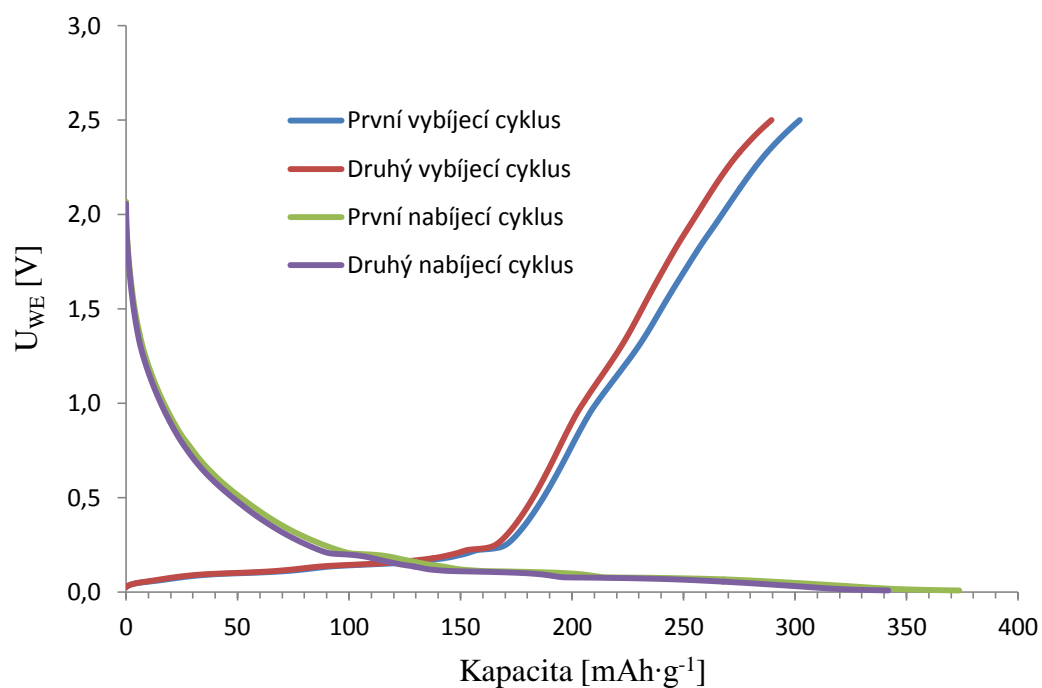
Obr. 47: Závislost účinnosti na daném cyklu



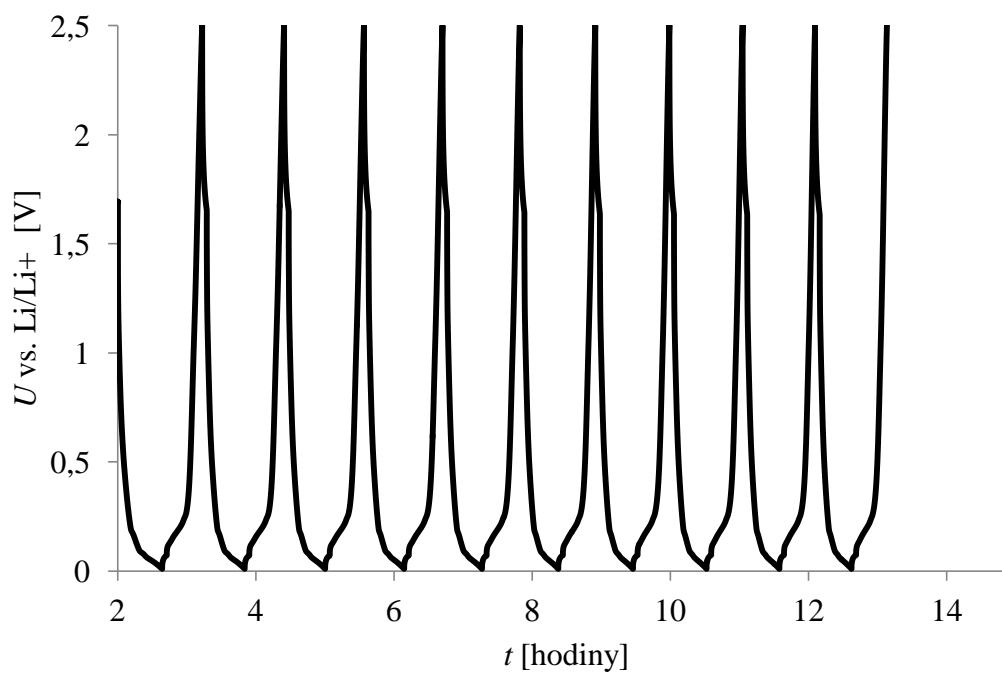
Obr. 48: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu

Obr. 42 ukazuje první dva nabíjecí a vybíjecí cykly. Je patrné, že nevratná kapacita zde dosahuje nižších hodnot než u předchozího lithiovaného grafitu, jak můžeme vidět na obr. 46. Nejvyšší nevratná kapacita byla v prvním cyklu 10 %. Mezi šestým až desátým cyklem se nevratná kapacita pohybovala kolem 1,5 %. Stejně tak i efektivita vykazuje lepší hodnoty, kdy v desátém cyklu při vybíjecí kapacitě $190 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ je efektivita 99 %. Naopak proudové zatížení 5C vykazuje větší pokles kapacity než při předchozí lithiaci.

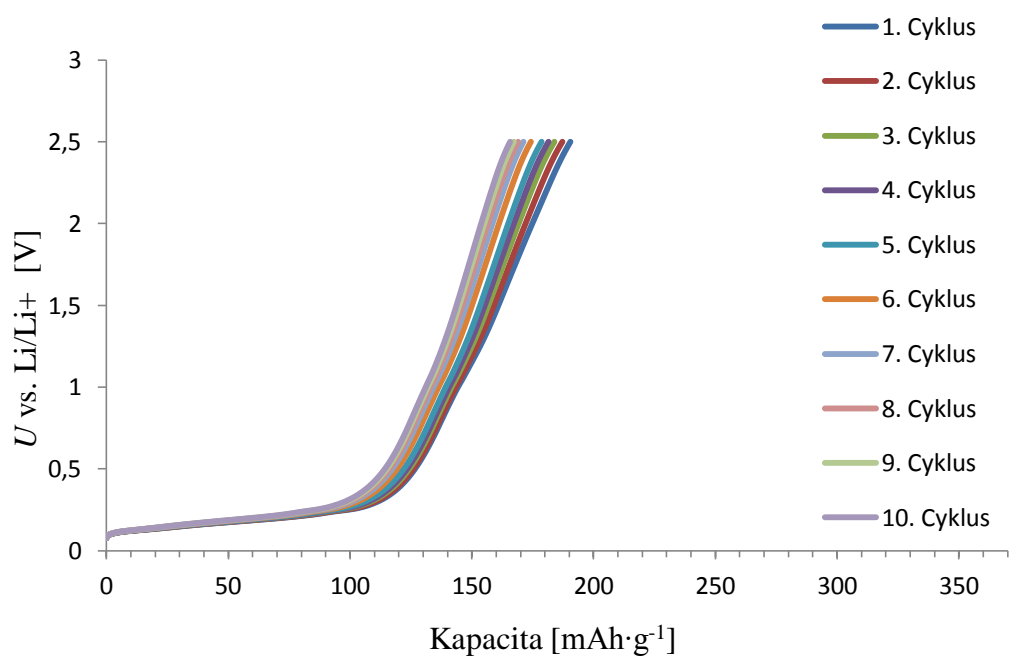
6.1.3 Lithiace 3 hodiny



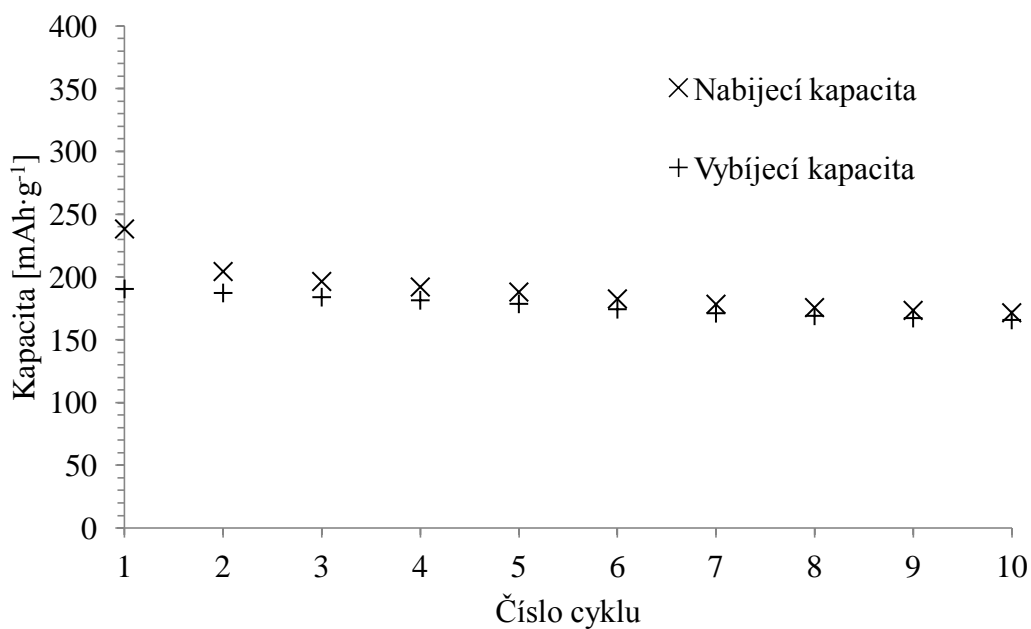
Obr. 49: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování



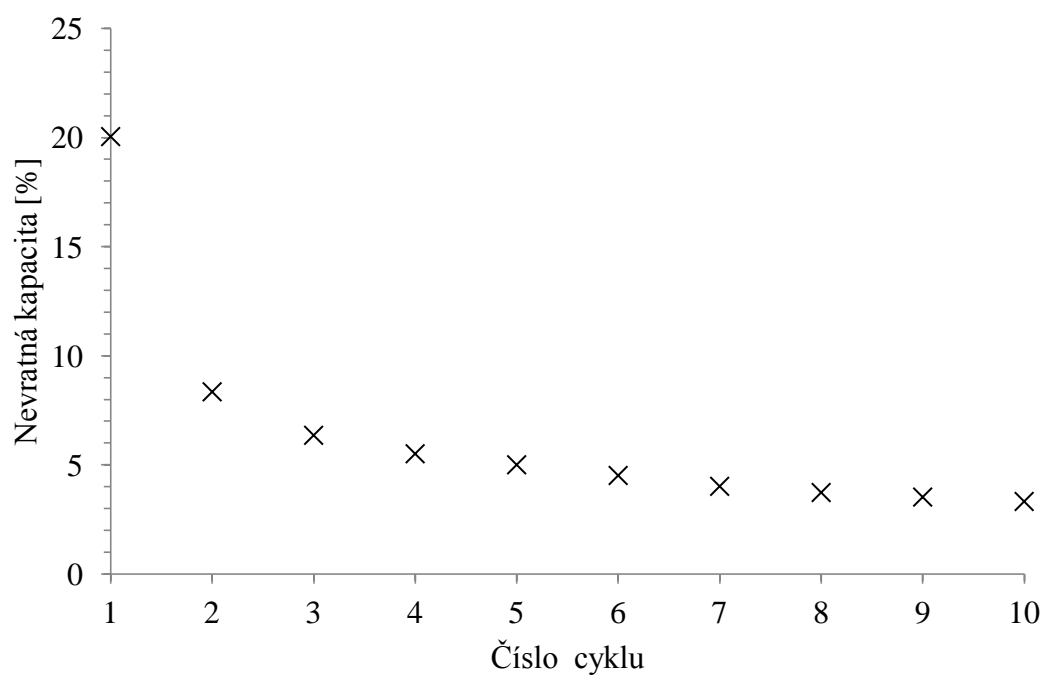
Obr. 50: Průběhy 10 cyklů GCPL



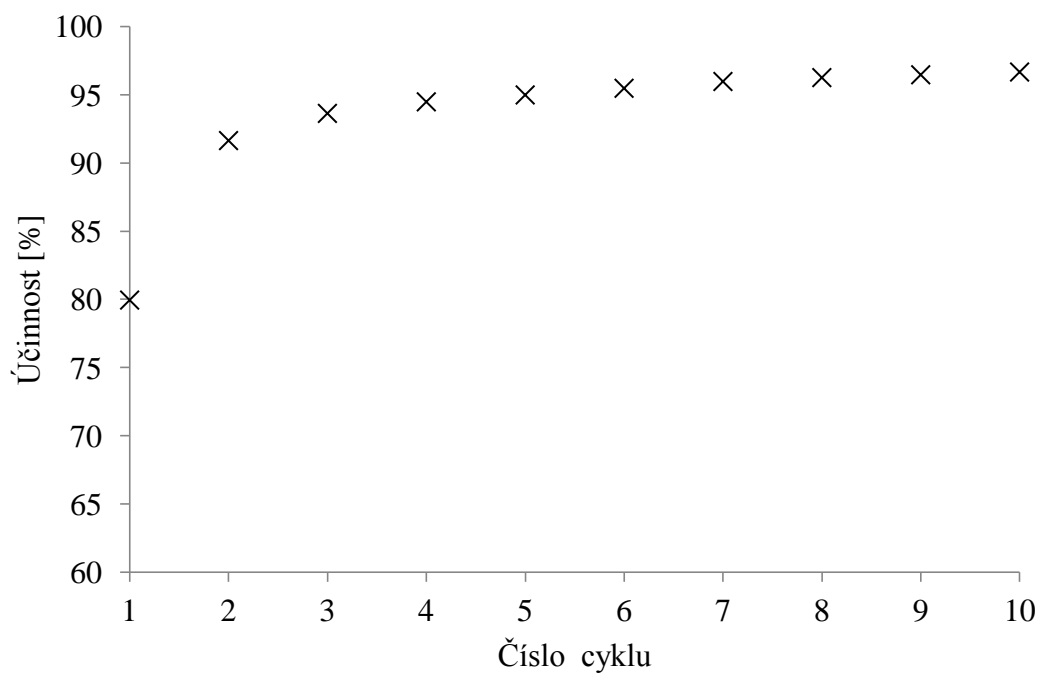
Obr. 51: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo



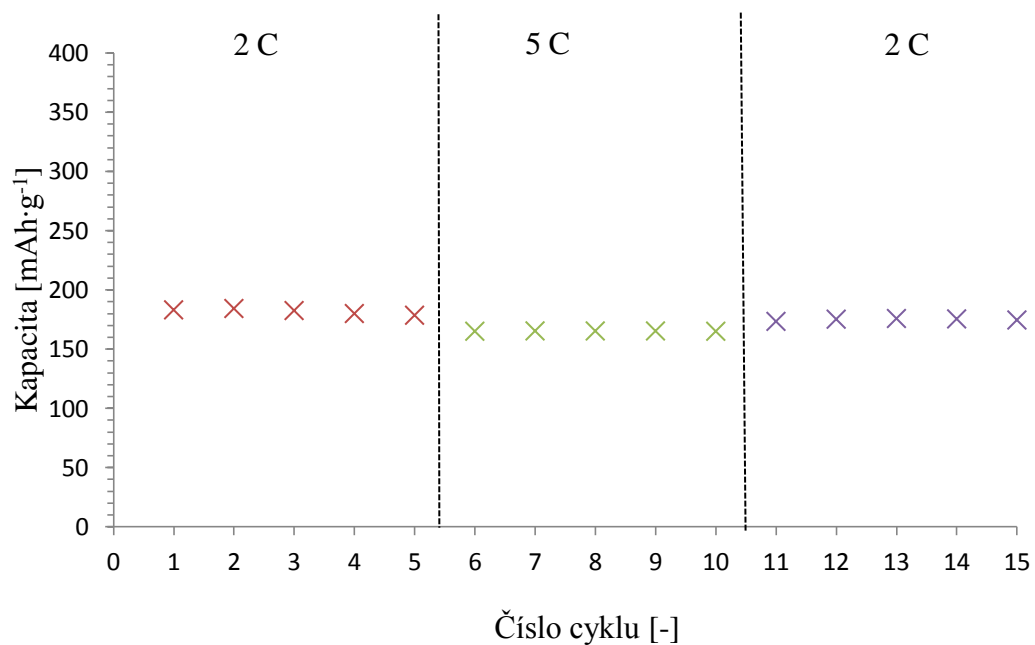
Obr. 52: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu



Obr. 53: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus



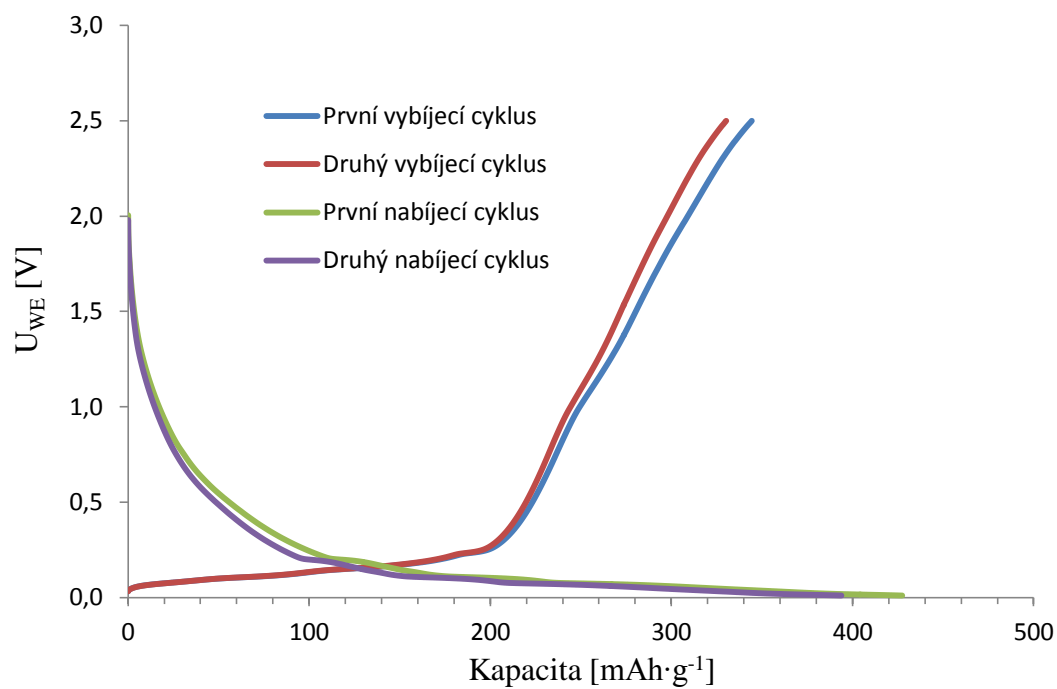
Obr. 54: Závislost účinnosti na daném cyklu



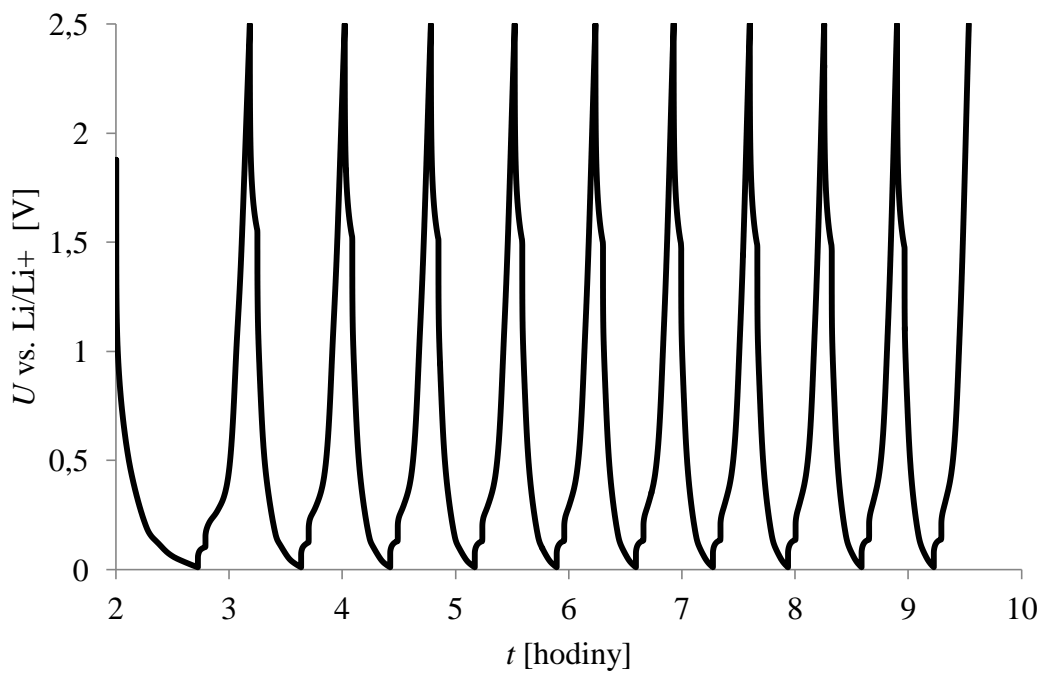
Obr. 55: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu

Přírodní grafit 280H, který byl lithiován po dobu tří hodin, má v prvním cyklu nevratnou kapacitu 20 %, která klesla do desátého cyklu na hodnotu 3,3 %. Vybíjecí kapacita se během deseti cyklů snížila z počáteční velikosti 190 mAh·g⁻¹ na hodnotu 165 mAh·g⁻¹. Efektivita byla v desátém cyklu 96 %.

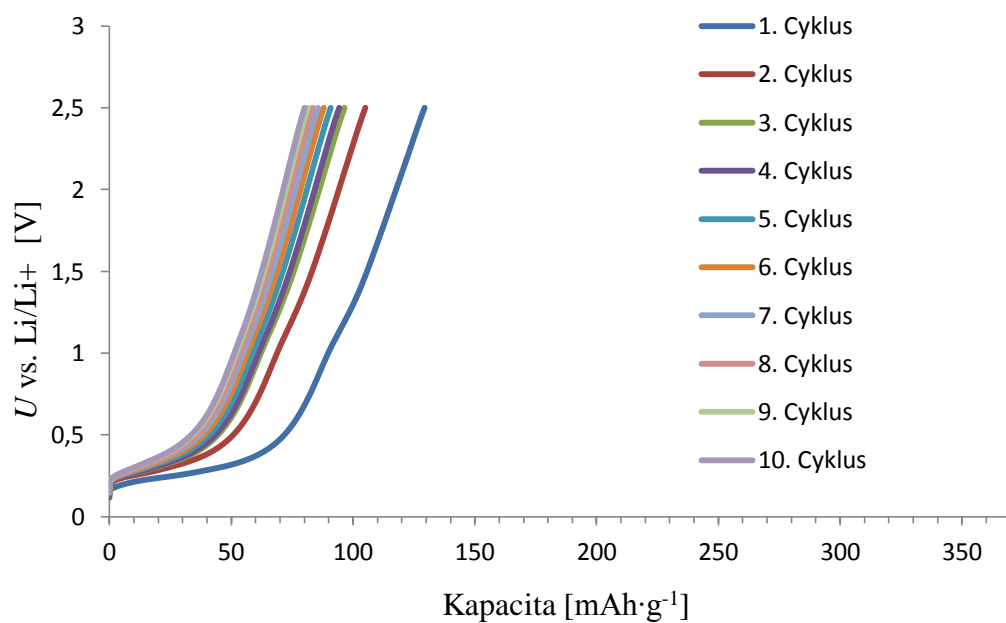
6.1.4 Lithiace 24 hodin



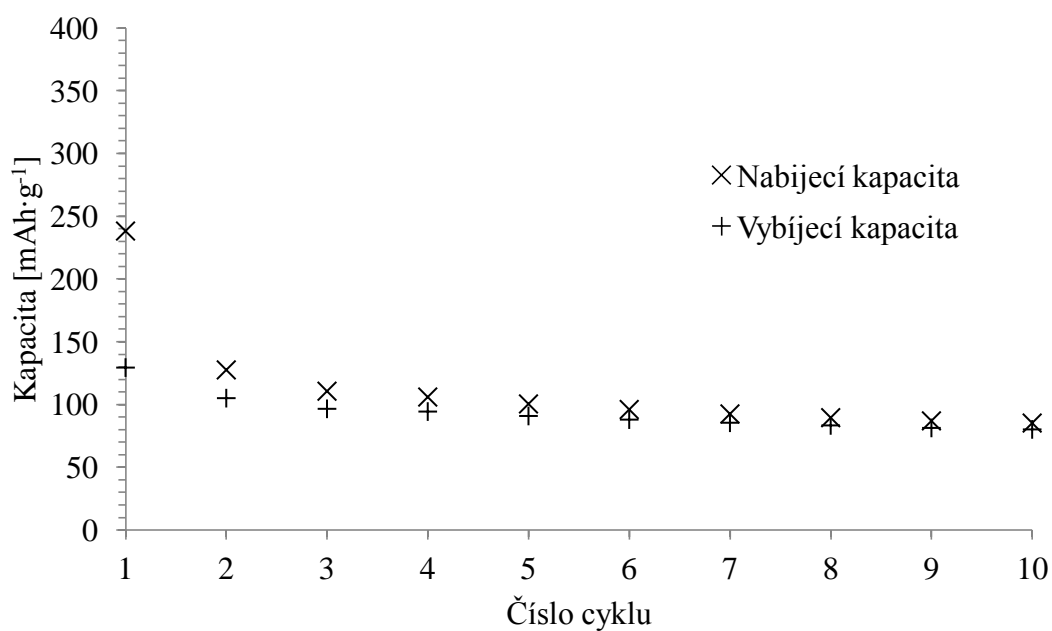
Obr. 56: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování



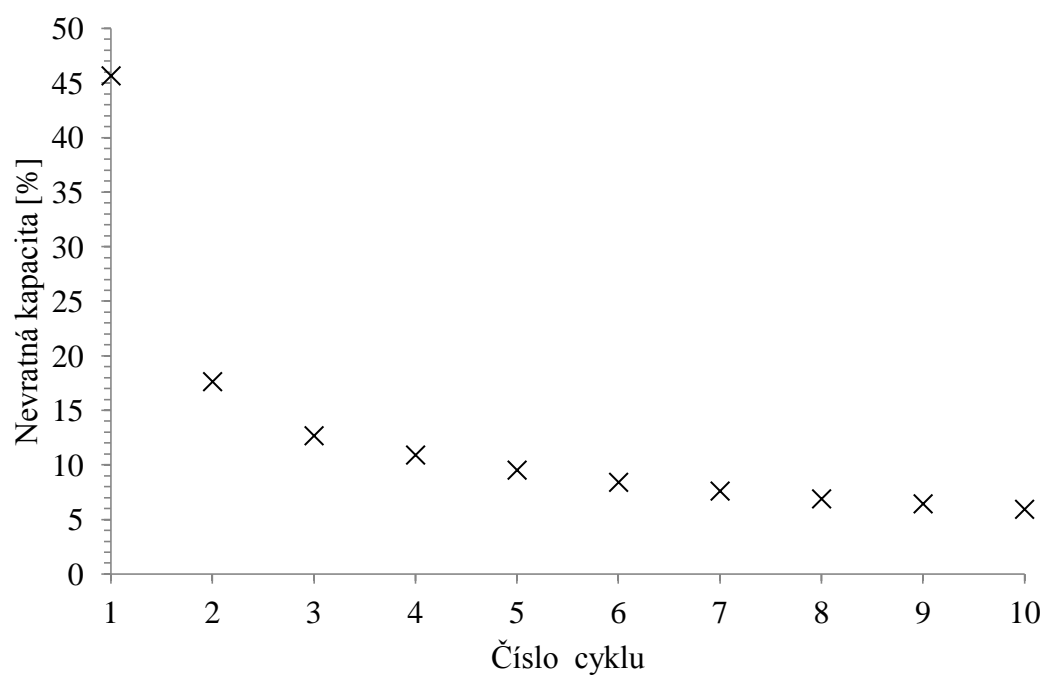
Obr. 57: Průběhy 10 cyklů GCPL



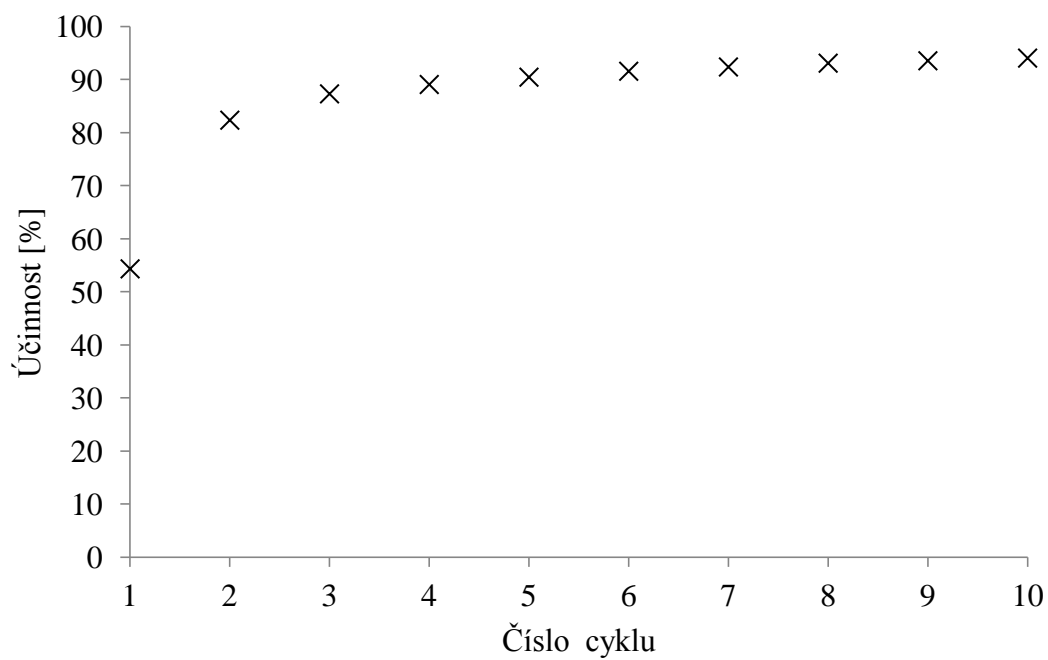
Obr. 58: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo



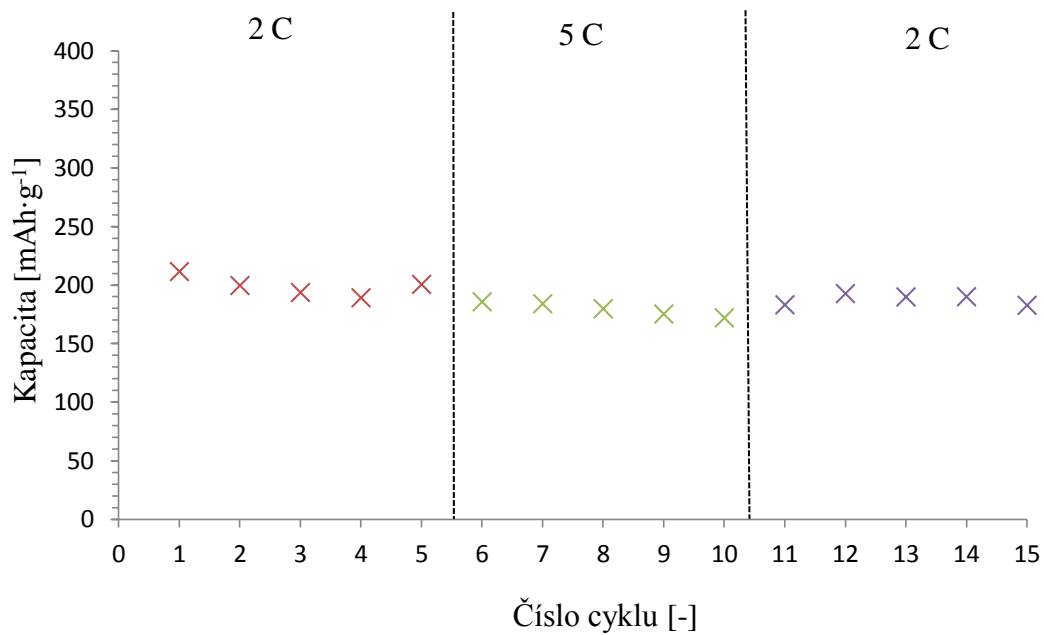
Obr. 59: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu



Obr. 60: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus



Obr. 61: Závislost účinnosti na daném cyklu



Obr. 62: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu

Předchozí grafy znázorňují výsledky 24hodinové lithiace, která v prvním cyklu disponuje vysokou nevratnou kapacitou 45,7 % a nízkou efektivitou 54,3 %. Vybíjecí kapacita byla v prvním cyklu $129 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a v desátém cyklu klesla až na hodnotu $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Naopak při proudovém zatížení si 24hodinová lithiace udržela nejvyšší kapacitu.

7 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Z předchozích grafů lze posoudit, že nejlepších výsledků dosáhl grafit, který byl lithiován po dobu dvou hodin. Výsledky ostatních dob lithiací nedosáhly lepších výsledků, než kterými disponuje neupravený grafit. V důsledku formování SEI vrstvy nebyly ztráty (nevratná kapacita) plně eliminovány. Naměřené hodnoty byly nejvíce ovlivněny tloušťkou grafitu, jehož velikost byla před lisováním 60 μm . Lithné atomy se nemusely dostatečně dostat do vrstvy grafitu nebo pronikly až v příliš velké míře. Například při 24hodinové lithiaci se grafit nejspíše „přelithioval“. Další příčinou může být popraskání SEI vrstvy nebo odloupení části elektrodového materiálu při měření.

Výsledky shrnuté v tabulce 3 vykazují, že 2 hodinový lithiováný grafit disponoval do čtvrtého cyklu lepší efektivitou, která byla v prvním cyklu 89,6 % oproti 83 % neupraveného grafitu. V prvním cyklu u lithiovaného grafitu se zlepšila nevratná kapacita o 6,6 %. Zlepšení nevratné kapacity probíhalo do třetího cyklu. Ovšem ve všech ostatních cyklech se nepodařilo zlepšit kapacitní vlastnosti. Také při proudovém zatížení 5C si neupravený grafit udržel kapacitu 207 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Zatímco u 2hodinové lithiovaného grafitu při proudovém zatížení 5C klesla kapacita na 85 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Při proudovém zatížení vykazovala nejlepší výsledky lithiace 24 hodin, která měla při proudovém zatížení 5C kapacitu 172 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Tyto proudově zatížitelné výsledky ale nedosáhly lepších hodnot než u referenčního měření neupraveného přírodního grafitu 280H.

Tab. 3: Výsledky cyklování pro neupravený a 2hodinový lithiováný přírodní grafit 280H

Číslo cyklu	Neupravený přírodní grafit 280H			2hodinový lithiováný přírodní grafit 280H		
	Vybíjecí kapacita [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]	Vybíjecí kapacita [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	256	83	17	219	89,6	10,4
2	251	95	5	216	96,1	3,4
3	249	97	3	212	97,1	2,9
4	248	97,9	2,1	209	97,5	2,5
5	249	98,4	1,6	203	97,9	2,1
6	253	98,5	1,6	198	98,1	1,9
7	255	98,9	1	196	98,3	1,7
8	256	99	0,9	194	98,3	1,5
9	253	99	0,9	192	98,6	1,4
10	249	99,5	0,5	190	98,6	1,3

8 ZÁVĚR

První část této bakalářské práce byla zaměřena na všeobecnou problematiku akumulátorů s výrazným důrazem na lithium-iontové akumulátory. V práci se popisuje historie akumulátorů, jejich princip, elektrochemické děje a základní materiály pro použití v li-ion systémech. Hlavním tématem bylo seznámení se s materiály pro zápornou elektrodu, s jejich výrobní technologií a chování záporné elektrody. Grafitové anodové materiály můžeme rozdělit do dvou skupin a to na materiály z přírodního grafitu nebo z grafitu syntetického. V současné době jsou využívány anodové materiály z přírodního grafitu, zejména kvůli nižším výrobním nákladům a dobré dostupnosti.

Praktická část byla zaměřena na proces výroby elektrody na bázi přírodního grafitu 280H o definovaných parametrech a jejich následná analýza.

Elektrody z přírodního grafitu 280H byly následně upraveny metodou lithiace. Tato metoda spočívá v dopování lithných atomů do struktury elektrody ještě před tím, než dojde k prvotnímu cyklování. Tyto lithné atomy by měly být schopny kompenzovat nevratné kapacitní ztráty při prvotním cyklování. Byly zvoleny různé doby dopování lithia a to 1,5 hodiny, 2 hodiny, 3,5 hodiny a 24 hodin. Z těchto dob lithiací disponovala nejlepších výsledků proudového zatížení lithiace 24 hodin. Nejlepších kapacitních výsledků dosáhla 2hodinová lithiace, která disponuje lepší účinností a menší nevratnou kapacitou během prvních tří cyklů než neupravený přírodní grafit. Ovšem v ostatních kapacitních a proudových charakteristikách neupravený přírodní grafit vykazoval lepší vlastnosti. Největší podíl na výsledek metody lithiace má tloušťka elektrodové hmoty, která byla před lisováním 60 μm a prvotní formátování SEI vrstvy, při kterém se spotřebovává kapacita akumulátoru.

Pro zlepšení kapacitních a proudových charakteristik této ekonomicky nenáročné, jednoduché a účinné metody by se měly analyzovat další tloušťky záporných elektrodových materiálů.

LITERATURA

- [1] Baterie a akumulátory: Definice. *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. [cit. 2017-10-09]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektricke-akumulatory-obecne/definice>
- [2] *History of battery invention and development* [online]. [cit. 2017-10-08]. Dostupné z: <http://www.allaboutbatteries.com/history-of-batteries.html>
- [3] When Was the Battery Invented? *BATTERY UNIVERSITY* [online]. [cit. 2017-11-19]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented
- [4] Úvod, historie lithiových akumulátorů. *Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část)* [online]. [cit. 2017-10-08]. Dostupné z: <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1-cast/>
- [5] Basic principles and conventional materials. *Lithium-Ion Batteries* [online]. [cit. 2017-10-08]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=106039040>
- [6] Types of Lithium-ion. *BATTERY UNIVERSITY* [online]. [cit. 2017-11-19]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [7] Lithiové akumulátory. *Akumulace elektřiny* [online]. [cit. 2017-10-18]. Dostupné z: <http://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory>
- [8] Battery separators. *Elmarco* [online]. [cit. 2017-11-19]. Dostupné z: <http://www.elmarco.com/application-areas/battery-separators/>
- [9] How does Electrolyte Work? *BATTERY UNIVERSITY* [online]. [cit. 2017-11-19]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_307_electrolyte
- [10] The Role of Electrolyte in Lithium-ion Batteries. *Battery Electrolyte Solutions* [online]. [cit. 2017-10-08]. Dostupné z: <https://www.targray.com/li-ion-battery/electrolyte>
- [11] Is Lithium-ion the Ideal Battery? *BATTERY UNIVERSITY* [online]. [cit. 2017-11-19]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/archive/is_lithium_ion_the_ideal_battery
- [12] Battery Management Systems. *Battery and Energy technologies* [online]. [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: <http://www.mpoweruk.com/bms.html>
- [13] *Better world solution: Smart Grid Battery: Lithium-ion Battery* [online]. [cit. 2018-02-19]. Dostupné z: <https://www.betterworldsolutions.eu/smart-grid-battery-lithium-ion-battery>
- [14] Paměťový efekt. *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/povery-a-myty-o-hermetickych-akumulatorech/pametovy-efekt-memory-effect>
- [15] *Electrochemical Cell Conventions: Voltaic Cells* [online]. [cit. 2017-10-09]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Voltaic_Cells/Electrochemical_Cell_Conventions
- [16] LIBICH, Jiří. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2015, 116 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=109533. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [17] KAJZR, M. *Charakterizace vlastností grafitových materiálů v aplikaci lithim-iontového*

akumulátoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014 52 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich.

- [18] *Electronics gate: Lithium-Ion Lithium-Polymer battery charger using MCP73831* [online]. [cit. 2018-02-19]. Dostupné z: <http://electronicsgate.com/projects/liioncharger.html>
- [19] Lithium Ion Battery Functioning Principle. *Lithium Ion Fires & Explosions are Preventable* [online]. [cit. 2017-10-09]. Dostupné z: <http://priusblack.blogspot.cz/2016/09/lithium-ion-fires-explosions-are.html>
- [20] BIBIK, M. *Expandovaný grafit jako záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory*. Brno, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [21] Sang-Pil Kim, Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase(SEI)in Li-ion batteries: A molecular dynamics study, *Journal of Power Sources* 196, 2011, Pages 8590-8597.
- [22] JIN AN, Seong, Jianlin LI, Claus DANIEL, Debasish MOHANTY, Shrikant NAGPURE a David L. WOOD. *Carbon: The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling* [online]. In: . s. 52-76 [cit. 2017-10-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316302676#!>
- [23] DRAHOKOUPIL, P. *Výzkum záporných elektrod pro lithno-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 51 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.
- [24] HRAZDÍRA, M. *Materiály na bázi uhlíku a jejich využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lenka Klakurková Ph.D
- [25] WU, W.P, E. RAHM a R. HOLZE. Carbon anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. [cit. 2017-10-23]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302005967>
- [26] GNANAMUTHU, RM a Woo Lee CHANG. Electrochemical properties of Super P carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics* [online]. [cit. 2017-10-23]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411007498>
- [27] Flake. *Canada Carbon* [online]. [cit. 2017-11-04]. Dostupné z: <https://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [28] Natural Flake Graphite. *Asbury Carbons* [online]. [cit. 2017-11-04]. Dostupné z: <http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>
- [29] Vein Graphite. *Asbury Carbons* [online]. [cit. 2017-11-04]. Dostupné z: <http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/vein-graphite>
- [30] Amorphous Graphite. *Asbury Carbons* [online]. [cit. 2017-11-04]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/amorphous-graphite/>
- [31] Amorphous. *Canada Carbon* [online]. [cit. 2017-11-04]. Dostupné z: <https://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [32] Expandable Flake Graphite. *Asbury Carbons* [online]. [cit. 2017-11-06]. Dostupné z: <http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/expandable-flake->

graphite/

- [33] TICHÝ, Jiří. *UHLÍKOVÉ MATERIÁLY PRO ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE* [online]. 2011 [cit. 2017-11-06]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=39076. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. VÍTĚZSLAV NOVÁK, Ph.D.
- [34] Synthetic Graphite. *Asbury Carbons* [online]. [cit. 2017-11-04]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/synthetic-graphite/>
- [35] TING-FENG YI, SHUANG-YUAN YANG a YING XIE. *Recent advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries: Abstract* [online]. [cit. 2017-11-10]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c4ta06882c#!divAbstract>
- [36] NITTA, Naoki, Fleixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. *Li-ion battery materials: present and future* [online]. 2015, 252-264 [cit. 2017-11-10]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 13697021. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114004118>
- [37] Lithium Titanate (LTO) Cells. *GWL POWER* [online]. [cit. 2018-02-10]. Dostupné z: <https://www.ev-power.eu/LTO-CELLS/>
- [38] LU, Jun, Caiyun NAN, Qing PENG a Yadong LI. *Single crystalline lithium titanate nanostructure with enhanced rate performance for lithium ion battery* [online]. [cit. 2018-02-10]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311022798>
- [39] High capacity TiO₂ anode materials for Li-ion batteries. GULER, Mehmet Oguz, Ozgur CEVHER, Tugrul CETINKAYA, Ubeyd TOCOGLU a Hatem AKBULUT. *Energy Conversion and Management* [online]. s. 111-116 [cit. 2017-11-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890413001349>
- [40] LIU, Yu a Yefeng YANG. Recent Progress of TiO₂-Based Anodes for Li Ion Batteries. In: *Journal of Nanomaterials* [online]. [cit. 2017-11-12]. DOI: 10.1155/2016/8123652. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/8123652/>
- [41] *Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation* [online]. CASIMIR, Anix, Hanguang ZHANG, Ogechi OGOKE, Joseph C. AMINE, Jun LU a Gang WU. s. 359-376 [cit. 2017-11-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285516302622>
- [42] *Cyklická voltametrie* [online]. [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [43] PAULOVICS, P. *Přírodní grafit jako záporný elektrodový materiál pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2016. 71 s (3 příl.). Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [44] PVDF - POLYVINYLIDENEFLUORID. *Resinex* [online]. [cit. 2017-11-20]. Dostupné z: <http://www.resinex.cz/polymerove-typy/pvdf.html>
- [45] N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP). *EASTMAN* [online]. [cit. 2017-11-20]. Dostupné z: <http://www.eastman.com/Products/Pages/ProductHome.aspx?Product=71103627>
- [46] SAMUEL DAVID LITTLEJOHN. *Electrical properties of graphite nanoparticles in silicone: flexible oscillators and electromechanical sensing* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2013 [cit. 2017-11-20]. ISBN 978-331-9007-410. Dostupné z:

http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloadaddocument/9783319007403-c2.pdf?SGWID=0-0-45-1428206-p175251410

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Ar	Relativní atomová hmotnost
C65	Přírodní amorfnní uhlík
CH	Chronoamperometrie
CV	Cyklická voltametrie
EC	Ethylen karbonát
LiBF ₄	Lithium-tetrafluorborečnan
LiPF ₆	Lithium hexafluorofosfát
LTO	Lithium titanát oxid
LiEDC	Dilithium ethylen karbonát
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SEI	Solid electrolyte interface
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
VC	Vynilenkarbonát

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Pohyb iontu Li^+ při nabíjení a vybíjení [4]	10
Obr. 2: Složení akumulátoru [7]	11
Obr. 3: Paměťový efekt u NiCd akumulátorů [14]	13
Obr. 4: Struktura interkalátu [18]	14
Obr. 5: Princip li-ion článku [19].....	15
Obr. 6: Formování SEI vrstvy [22]	17
Obr. 7: Vločkový grafit o průměru vloček 50 μm , snímek pomocí SEM (scanning elektron microscope-rastrovací elektronový mikroskop) [28].....	20
Obr. 8: Vločkový grafit o průměru vloček 200 μm , snímek pomocí SEM [28].....	20
Obr. 9: Vločky žilního grafitu o průměru vloček 5 μm , snímek pomocí SEM [29].....	21
Obr. 10: Nalevo vločkový grafit, napravo již grafit expandovaný [32]	22
Obr. 11: Krystalická struktura LTO [36]	24
Obr. 12: Nanostruktura LTO [38]	24
Obr. 13: Nanostruktura kombinace sloučenin dvou oxidů $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ [40].....	25
Obr. 14: Uhlíkové nanotrubice pokryté křemíkovými vlákny [41]	26
Obr. 15: Zjednodušené schéma potenciostatu [43]	27
Obr. 16: Cyklická voltametrie přírodního grafitu	28
Obr. 17: Binder PVDF	29
Obr. 18: NMP	30
Obr. 19: Přísada SUPER C65	31
Obr. 20: Přírodní grafit 280H, snímek rastrovacím elektronovým mikroskopem VEGA3 TESCAN, urychlovací napětí $U_k=5\text{ kV}$	32
Obr. 21: Namíchaná elektrodová hmota	33
Obr. 22: Váleček pro nanesení elektrodové hmoty	34
Obr. 23: Vlevo měděný kolektor, vpravo kolektor již po nanesení elektrodové hmoty o tloušťce 60 μm	34
Obr. 24: Vyseknuté elektrody	35
Obr. 25: Ruční hydraulický lis od výrobce Trystom	36
Obr. 26: Vlevo součásti elektrochemické cely, vpravo již cela složená a připojená k potenciostatu	37
Obr. 27: Inicializační cykly 0,2C	38
Obr. 28: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování	39

Obr. 29: Průběhy 10 cyklů GCPL.....	40
Obr. 30: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo.....	40
Obr. 31: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu	41
Obr. 32: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus.....	42
Obr. 33: Rostoucí tendence účinnosti na daném cyklu.....	42
Obr. 34: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu	43
Obr. 35: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování	45
Obr. 36: Průběhy 10 cyklů GCPL.....	45
Obr. 37: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo.....	46
Obr. 38: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu	46
Obr. 39: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus.....	47
Obr. 40: Závislost účinnosti na daném cyklu	47
Obr. 41: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu	48
Obr. 42: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování	49
Obr. 43: Průběhy 10 cyklů GCPL.....	49
Obr. 44: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo.....	50
Obr. 45: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu	50
Obr. 46: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus.....	51
Obr. 47: Závislost účinnosti na daném cyklu	51
Obr. 48: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu.....	52
Obr. 49: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování	53
Obr. 50: Průběhy 10 cyklů GCPL.....	53
Obr. 51: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo.....	54
Obr. 52: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu	54
Obr. 53: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus.....	55
Obr. 54: Závislost účinnosti na daném cyklu	55
Obr. 55: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu	56
Obr. 56: Průběhy vybíjecích a nabíjecích kapacit inicializačního cyklování	57
Obr. 57: Průběhy 10 cyklů GCPL.....	57
Obr. 58: GCPL 10 cyklů, desátý cyklus je zobrazen nejvíce vlevo.....	58
Obr. 59: Závislost vybíjecí a nabíjecí velikosti kapacity na daném cyklu	58
Obr. 60: Závislost nevratné kapacity pro daný cyklus.....	59
Obr. 61: Závislost účinnosti na daném cyklu	59
Obr. 62: RC analýza, závislost vybíjecích kapacit na daném čísle cyklu	60

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Srovnání typů akumulátorů [11-12, 13]	12
Tab. 2: Hmotnostní poměr složek.....	33
Tab. 3: Výsledky cyklování pro neupravený a 2hodinový lithiovaný přírodní grafit 280H.....	61

PŘÍLOHA A



Product Data Sheet 280H

General Product Description

	Min	Max	Target
% -325 Mesh (44 Micron)	98	100	<input type="checkbox"/>
% Carbon (LOI)	96	100	<input type="checkbox"/>

Type: Sri Lankan

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

% Carbon (LOI)	97.01
% Moisture	0.25
% + 270 Mesh (53 Micron)	0.35
% + 325 Mesh (44 Micron)	0.83
% - 325 Mesh (44 Micron)	98.72
Scott Volume: g/in ³	5.32

Test Methods

CARB	E4-1
MOIS	E4-7
SC	E2-2
WT	E3-2

The PDS lists percentages which are only guaranteed following specific agreement between Asbury and the customer. They are listed here only to indicate approximate physical and chemical analysis. Purchasers should thoroughly test and independently verify satisfactory results before application. The user assumes the risk and liability for loss, damage, or injury arising from the application of the goods furnished.

UNCONTROLLED DOCUMENT: Prior to placing an order based on this PDS, contact the Asbury Sales Department to confirm that the information contained herein is current.

Revision Level: ISSUE

Revision Date: 10/4/1993

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.
Asbury, New Jersey 08802

Tel: (908) 537-2155 Fax: (908) 537-2108 [http:// www.asbury.com](http://www.asbury.com)